

ANNALEN
DER
PHYSIK UND CHEMIE.

BAND CX.

ANNALEN
DER
P H Y S I K
UND
C H E M I E.

VIERTE REIHE.

HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN

VON

J. C. POGGENDORFF.

ZWANZIGSTER BAND.

NEBST DREI KUPFERTAFELN UND FÜNF STEINDRUCKTAFELN.

LEIPZIG, 1860.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH.

THE

LIBRARY

OF

THE UNIVERSITY

OF TORONTO

1877

1877

1877

ANNALEN
DER
P H Y S I K
UND
C H E M I E.



HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN

VON

J. C. POGGENDORFF.

HUNDERT UND ZEHNTER BAND.

DER GANZEN FOLGE HUNDERT UND SECHS UND ACHTZIGSTER.

NEBST DREI KUPFERTAFELN UND FÜNF STEINDRUCKTAFELN.

LEIPZIG, 1860.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIVS BARTH.

ANNALS

OF

THE

ROYAL

ACADEMY

OF

THE

OF

THE

OF

OF

OF

OF

OF

I n h a l t

des Bandes CX der Annalen der Physik und Chemie.

Erstes Stück.

	Seite
I. Vorschlag eines reproducirbaren Widerstandsmaasses; von W. Siemens	1
II. Ueber Legirungen; von A. Mathiessen	21
III. Ueber eine neue Art elektrischer Ströme; von G. Quincke	38
IV. Zur Theorie des Sehens; von F. v. Recklinghausen	65
V. Krystallographische Beiträge; von G. vom Rath	93
VI. Chemisch-analytische Beiträge; von H. Rose	120
Ueber die Bestimmung der Mengen von Metall in Schwefelverbindungen S. 120.	
VII. Mittheilungen aus dem Laboratorium von R. Schneider	142
IV. Ueber das Quecksilberfluorür; von R. Finkener S. 142.	
— V. Ueber Wismuth- und Antimon-Jodosulfuret; von R. Schneider S. 147. — Berichtigung zur Notiz von P. Schellbach S. 152.	

VI

Seite

VIII. Ueber ein einfaches Verfahren, mit Anwendung von Eisensalzen unmittelbar kräftige positive Photographien zu erzeugen; von F. Zöllner	153
--	-----

(Geschlossen am 2. Juni 1860.)

Zweites Stück.

I. Chemische Analyse durch Spectralbeobachtungen; von G. Kirchhoff und R. Bunsen	161
II. Ueber die elektrische Leitungsfähigkeit der Legirungen; von A. Matthiessen	190
III. Ueber die elektrische Leitungsfähigkeit des reinen Kupfers und deren Verminderung durch Metalloide und Metalle; von Matthiessen und Holzmann	222
IV. Zur Theorie der Strömungen des Meeres und der Atmosphäre; von B. Ohlert	234
V. Das Dichroskop; von H. W. Dove	265
VI. Ueber die Absorption des Lichts in doppelt-brechenden Körpern; von Denselben	279
VII. Optische Notizen; von Denselben	286
VIII. Eine Bemerkung über die Flüssigkeiten, welche die Polarisationsebene des Lichtes drehen; von Denselben	290
IX. Chemisch-analytische Beiträge; von H. Rose	292
X. Ueber die Ringbildung der Flüssigkeiten; von E. Reusch	309
XI. Verallgemeinerung des Begriffes Pendel; von H. Emsmann	316
XII. Ueber den Braunstein von Olpe; von K. List	321
XIII. Ueber ein aus braunsteinhaltigen Erzen erblasenes Roheisen; von Denselben	328

VII

	Seite
XIV. Ueber den Einfluß des Nordlichts auf den elektrischen Zustand der Atmosphäre; von F. Dellmann	332
XV. Ueber ein Elektrometeor; von J. Schneider	335
(<i>Geschlossen am 16. Juni 1860.</i>)	

Drittes Stück.

I. Ueber Membrandiffusion; von W. Schumacher	337
II. Beiträge zur Theorie der Dämpfe; von G. Zeuner	371
III. Ueber die Temperatur der Dämpfe, welche aus siedenden Salz- lösungen aufsteigen; von A. Wüllner	387
IV. Das magnetische Verhalten der verschiedenen Glimmer und seine Beziehung zum optischen Verhalten derselben; von Plücker	397
V. Chemisch analytische Beiträge; von H. Rose	411
VI. Beschreibung eines neuen Optometers und Ophthalmodiastometers; von C. Landsberg	435
VII. Ueber die Bestimmung des galvanischen Leitungswiderstandes von H. W. Schröder van der Kolk	452
VIII. Ueber die Maxima des gebeugten Lichts und Functionen der Form $\frac{\sin x}{x}$; von E. Bacaloglo	477
IX. Ueber Stereoskopie; von H. W. Dove	494
X. Ueber die Nicht-Identität der Größe der durch Prägen und Guß in derselben Form von verschiedenen Metallen erhaltenen Me- dailen; von H. W. Dove	498
XI. Ueber eine neue Art von Pseudoskopie und ihre Beziehungen zu den von Plateau und Oppel beschriebenen Bewegungs-Er- scheinungen; von F. Zöllner	500
XII. Geißler's nachleuchtende Röhren; von P. Riefs	523

VIII

	Seite
XIII. Ueber die Zusammensetzung des Stilbits; von C. Rammelsberg	525
XIV. Notizen. 1. Großer Inductionsapparat. — 2. Magnetisirungs-Erscheinung. — 3. Elektrisches Leuchthurm-Licht.	527
(<i>Geschlossen am 20. Juli 1860.</i>)	

Viertes Stück.

I. Chemisch-analytische Beiträge; von H. Rose	529
II. Ueber die Darstellung des Knallquecksilbers aus Lignon; von Stahlschmidt	547
III. Versuche über die Spannkraft des Wasserdampfs aus Lösungen wasserhaltiger Salze; von A. Wüllner	564
IV. Ueber eine neue Art stereoskopischer Erscheinungen; von F. August	582
V. Ueber die specifische Wärme des Wasserdampfs; von J. Stefan	593
VI. Erwiderung auf einen Artikel von Clausius, nebst einer Bemerkung zur Erklärung der Erdwärme; von R. Hoppe	598
VII. Ueber künstlichen Boracit; von W. Heintz	613
VIII. Ueber die Zusammensetzung des Harmotoms und Phillipsits; von C. Rammelsberg	622
IX. Mittheilungen aus dem Laboratorium von R. Schneider	628
VI. Ueber Quecksilberoxyfluorid und Quecksilberfluorid; von R. Finkener S. 628. — VII. Zur maassanalytischen Bestimmung des Antimons; von R. Schneider S. 634.	
X. Versuch, krystallisirte Thorerde und Tantalsäure darzustellen; von A. E. Nordenskjöld u. J. J. Chydenius	642
XI. Zur Theorie der Beugungserscheinungen; von G. R. Dahlander	647

XII. Ueber die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf Zinkoxyd- lösungen von verschiedener Concentration; von VV. Wernicke	655
XIII. Ueber freiwillige Verdampfung; von Benjamin Guy Ba- bington	657
XIV. Ueber die Dichtigkeit der Gemenge von Alkohol und Wasser; von v. Baumhauer	659

(Geschlossen am 15. August 1860.)

Nachweis zu den Kupfertafeln.

- Taf. I. — Siemens, Fig. 1, S. 3; Fig. 2, S. 6; Fig. 3, S. 9; Fig. 4, S. 15; — Ohlert, Fig. 5, S. 236; Fig. 6 u. 7, S. 242. — Reusch, Fig. 8, S. 309; Fig. 9, S. 310; Fig. 10, S. 313. — Schuhmacher, Fig. 11, S. 341; Fig. 12, S. 349.
- Taf. II. — v. Recklinghausen, Fig. 1, S. 70; Fig. 2, S. 72; Fig. 3, S. 74; Fig. 4, S. 75; Fig. 5, S. 78; Fig. 6, S. 80; Fig. 7, S. 81; Fig. 8 u. 9, S. 91. — Schröder van der Kolk, Fig. 10, S. 456; Fig. 11, S. 457; Fig. 12, S. 459; Fig. 13, S. 462. — Emsmann, Fig. 14, S. 318.
- Taf. III. — G. vom Rath, Fig. 1, S. 96 u. 98; Fig. 2, S. 98; Fig. 3, 4, 5 u. 6, S. 99; Fig. 7 u. 8, S. 100; Fig. 9, 10 u. 11, S. 101; Fig. 12, 13 u. 14, S. 107; Fig. 15, 16 u. 17, S. 109; Fig. 18 u. 19, S. 112; Fig. 20, 21 u. 22, S. 114; Fig. 23, S. 115, Fig. 24 bis 28, S. 116.
- Taf. IV. — (Die Octavtafel, die irrtümlich als Taf. III bezeichnet ist). — Dove, Fig. 1, S. 265; Fig. 2 bis 5, S. 270.
- Taf. V. — Bunsen u. Kirchhoff. — S. 161.
- Taf. VI. — Bunsen u. Kirchhoff, Fig. 1, S. 162. — Matthiessen u. Holzmann, Fig. 2 u. 3, S. 225. — Landsberg, Fig. 4 u. 5, S. 441; Fig. 6 u. 7, S. 451. — Matthiessen, Fig. 8, S. 194.
- Taf. VII. — Matthiessen, Fig. 1, 2 u. 3, S. 193. — Knorr, Fig. 4, kommt im nächsten Hefte vor. — Nordenskjöld, Fig. 5 bis 8 kommen im nächsten Hefte vor.
- Taf. VIII. — Bacaloglo, Fig. 1, S. 484; Fig. 2 u. 3, S. 489. — Zöllner, Fig. 4, S. 501. — August, Fig. 5, S. 590; Fig. 6, S. 591. — Nordenskjöld, Fig. 7, S. 643; Fig. 8, S. 646. — Dahlander, Fig. 10, S. 648; Fig. 11, S. 649.

Berichtigungen.

Zum Aufsatz von Matthiessen in diesem Bande.

- S. 204 Z. 18 v. o. statt: Atomvolumina lies: Volumina
- S. 221 Tafel V. statt: Pb und 0,10 Pd lies: Pb und 10 Proc. Pd
 statt: Sn und 0,10 Pd lies: Sn und 10 Proc. Pd
 statt: Pb und 0,10 Pt lies: Sb und 10 Proc. Pt
 statt: Sn und 0,10 Pt lies: Sn und 10 Proc. Pt
 statt: Sn und 0,25 Fe lies: Sn und 25 Proc. Fe
 statt: Sn und 0,10 Al lies: Sn und 10 Proc. Al
- S. 232 Z. 19 v. o. statt: VVasserstoffgas lies: Kohlensäuregas

DER PHYSIK UND CHEMIE.

BAND CX.

I. Vorschlag eines reproducirbaren Widerstandsmaafses; von Werner Siemens.

Der Mangel eines allgemein angenommenen Widerstandsmaafses und die daraus namentlich für die technische Physik entspringenden wesentlichen Uebelstände, veranlafsten mich schon vor einigen Jahren zur Anstellung der nachfolgend beschriebenen Versuche.

Meine ursprüngliche Absicht war dem Jacobi'schen Widerstandsmaafse allgemeineren Eingang in die Technik zu verschaffen. Ich fand jedoch bald, dafs dieses nicht ohne Nachtheil ausführbar war. Einmal differirten mehrere Jacobi'sche Widerstands-Etalons, die ich mir verschaffte, so wesentlich von einander und waren in so geringer Uebereinstimmung mit den über ihren Widerstand gemachten Angaben, dafs ich nothwendig auf das Jacobi'sche Normalmaafs hätte zurückgehen müssen, was mir jedoch nicht zu Gebote stand. Aber auch abgesehen hiervon überzeugte ich mich, dafs ein Widerstandsmaafs nur dann zur allgemeinen Annahme sich eignet, wenn es reproducirbar ist. Ob der Widerstand eines Metalldrahtes sich mit der Zeit, durch die Erschütterungen des Transportes, durch die ihn durchlaufenden Ströme und andere Einflüsse, verändert, ist noch immer nicht vollständig entschieden. Es ist aber sehr wahrscheinlich, dafs eine solche Aenderung stattfindet und daher durchaus nicht zulässig den Widerstand eines bestimmten Drahtes als Urmaafs des Widerstandes anzunehmen. Ferner werden durch das häufige Copiren eines Widerstandsmaafses nach anderen Copien — wie es doch bei allgemeiner Annahme desselben unvermeidlich wäre —

die Abweichungen vom Normalmaafs stets gröfser. Für Untersuchungen, die mit verbesserten Instrumenten und in gröfserer Schärfe ausgeführt werden sollen, sind aber Copien unbrauchbar, die mit geringerer Schärfe bestimmt sind. Endlich ist es sehr wünschenswerth und bequem einen bestimmten geometrischen Begriff mit dem Widerstandsmaafs verbinden zu können, was bei einem Metalldraht nie der Fall seyn kann, da der Widerstand der festen Körper von der Molecularbeschaffenheit derselben, so wie von nicht leicht zu vermeidenden Verunreinigungen des Metalls in hohem Grade abhängig ist.

Ebenso wenig geeignet zur allgemeinen Einführung schien mir das absolute Widerstandsmaafs. Man kann es nur mittelst sehr vollkommener Instrumente, in besonders dazu eingerichteten Localen und bei grofser experimenteller Gewandtheit darstellen und es fehlt ihm ebenfalls die in Praxi so wichtige körperliche Vorstellung. Endlich sind seine Zahlen durch ihre Gröfse höchst unbequem.

Der einzig brauchbare Weg zur Aufstellung eines allen Anforderungen genügenden, namentlich von Jedermann mit Leichtigkeit und in der nöthigen Genauigkeit darstellbaren, Widerstandsmaafses, schien mir der zu seyn, den Widerstand des Quecksilbers als Einheit zu benutzen. Quecksilber ist mit grofser Leichtigkeit in ausreichender, fast vollkommener Reinheit zu beziehen oder herzustellen. Es hat, so lange es flüssig ist, keine verschiedene, seine Leitungsfähigkeit modificirende Molecularbeschaffenheit; sein Widerstand ist weniger als der der anderen einfachen Metalle, von Temperaturänderungen abhängig, endlich ist sein specifischer Widerstand sehr bedeutend, die Vergleichungszahlen werden daher klein und bequem.

Ich entschlofs mich also zu versuchen, ob es möglich sey, mittelst gewöhnlicher, im Handel vorkommender Glasröhren und gereinigten Quecksilbers, durch eine geeignete Methode, bestimmte Widerstandsmaafse mit ausreichender Genauigkeit herzustellen. Die gröfste Schwierigkeit schien

darin zu liegen, dafs es nicht möglich ist, sich genau cylindrische Glasröhren zu verschaffen. Die käuflichen Glasröhren haben in der Regel eine gröfsere nebst einigen kleineren Ausbauchungen. Es ist aber leicht sich durch Kalibrirung mittelst eines kurzen Quecksilberfadens aus einer gröfseren Anzahl von Glasröhren einige Stücke von 1 Meter Länge herauszusuchen, bei welchen der Querschnitt sich ziemlich gleichmäfsig verändert. Man kann alsdann das Rohr als abgestumpften Kegel betrachten und den Widerstand dieses Kegels in Rechnung bringen. Das Volumen des mit Quecksilber angefüllten Kegels kann man durch Wägung des Metalls leicht und mit grofser Schärfe bestimmen.

Es sey $ABCD$ Fig. 1 Taf. I ein solcher abgestumpfter Kegel, dessen parallele Begränzungskreise die Radien R und r haben und dessen Länge l ist. In der Entfernung x von der Ebene AB sey ein mit ihr paralleler Schnitt MN vom Radius z und der Dicke dx durch den Kegel gelegt. Ist W der Widerstand des Kegels in der Richtung seiner Axe, dW der Widerstand des Schnittes MN nach derselben Richtung, so ist:

$$dW = \frac{dx}{z^2 \pi}.$$

Es ist aber

$$z = \frac{(R-r)x}{l} + r.$$

Diesen Werth von z nach x differentiirt, giebt:

$$\frac{dz}{dx} = \frac{R-r}{l}$$

folglich

$$dx = \frac{l}{R-r} \cdot dz.$$

Durch Einsetzung dieses Werthes von dx in die erste Gleichung erhält man:

$$dW = \frac{l}{(R-r)\pi} \cdot \frac{dz}{z^2}.$$

Durch Integration dieser Gleichung nach z entsteht:

$$W = \int_r^R \frac{l}{(R-r)\pi} \cdot \frac{dz}{z^2} = \frac{l}{(R-r)\pi} \cdot \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{R} \right)$$

oder

$$1) \quad W = \frac{l}{Rr\pi}.$$

Es sey ferner V das Volumen des abgestumpften Kegels, G das Gewicht des darin enthaltenen Quecksilbers und σ das specifische Gewicht desselben. Es ist

$$V = (R^2 + Rr + r^2) \frac{l\pi}{3}$$

Dividirt man diese Gleichung durch Rr , so ergibt sich:

$$\frac{V}{Rr} = \left(\frac{R}{r} + 1 + \frac{r}{R} \right) \frac{l\pi}{3}$$

und setzt man

$$\frac{R^2}{r^2} = a,$$

so folgt:

$$\frac{V}{Rr} = \left(\sqrt{a} + 1 + \frac{1}{\sqrt{a}} \right) \frac{l\pi}{3}$$

und hieraus:

$$Rr = \frac{V}{l\pi} \cdot \frac{3}{1 + \sqrt{a} + \frac{1}{\sqrt{a}}}$$

oder für V den Werth $\frac{G}{\sigma}$ gesetzt

$$Rr = \frac{G}{l\pi\sigma} \cdot \frac{3}{1 + \sqrt{a} + \frac{1}{\sqrt{a}}}.$$

Diesen Werth von Rr in die Gl. 1 eingesetzt giebt:

$$2) \quad W = \frac{r\sigma}{G} \cdot \frac{1 + \sqrt{a} + \frac{1}{\sqrt{a}}}{3}.$$

Der auf diese Weise gefundene Werth von W ist selbstverständlich für jede pyramidale Form des Leiters gültig, wenn nur a das Verhältniß des größten zum kleinsten Querschnitt ausdrückt. Er ist ferner noch richtig, wenn man

für einen abgestumpften Kegel von der Länge l eine beliebige Anzahl n solcher Kegel substituirt, die gleich lang sind und deren Gesamtlänge gleich l ist, wenn nur bei jedem das Verhältniß des größten zum kleinsten Querschnitt oder der reciproke Werth dieses Verhältnisses gleich a ist.

Es ist nämlich in diesem Falle, wenn

$$l = n\lambda$$

ist, wo λ die Länge eines Kegels bedeutet:

$$W = n \frac{\lambda^3 \sigma}{G} \cdot \frac{1 + \sqrt{a} + \frac{1}{\sqrt{a}}}{3}$$

oder

$$W = \frac{n^3 \lambda^3 \sigma}{G} \cdot \frac{1 + \sqrt{a} + \frac{1}{\sqrt{a}}}{3}$$

oder

$$W = \frac{l^3 \sigma}{G} \cdot \frac{1 + \sqrt{a} + \frac{1}{\sqrt{a}}}{3}$$

Da nun ferner der Correctionscoefficient für die conische Form des Leiters:

$$\frac{1 + \sqrt{a} + \frac{1}{\sqrt{a}}}{3} = \frac{1 + \frac{R}{r} + \frac{r}{R}}{3}$$

bei geringer Verschiedenheit der Durchmesser R und r nur sehr wenig von 1 verschieden ist, so kann man ohne merklichen Fehler jede nicht völlig cylindrische Röhre als einen abgestumpften Kegel betrachten und die Verhältniszahl a durch den Quotienten der größten und kleinsten Länge des zur Kalibrirung benützten Quecksilberfadens bilden.

Durch eine Reihe von Versuchen ermittelte ich nun, ob die für verschiedene Röhren von sehr abweichenden mittleren Querschnitten berechneten Werthe ihrer Widerstände, mit den gemessenen hinreichend genau übereinstimmen. Meine Methode war folgende:

Es wurden käufliche Glasröhren von etwa $\frac{3}{4}$ bis 2^{mm}

innerem Durchmesser auf einen langen Maafsstab befestigt, darauf in jedes Rohr ein Quecksilbertropfen gebracht und die Länge des durch ihn gebildeten Fadens gemessen. Durch Neigung des Rohres konnte man diesen Quecksilberfaden nach und nach das ganze Rohr durchlaufen lassen und somit dasjenige Stück des Rohrs von etwa 1^m Länge ausfindig machen, welches sich am meisten cylindrisch oder gleichförmig conisch erwies. Diese Stücke wurden aus den Röhren ausgeschnitten und die Enden durch eine kleine, von Halske zu diesem Zwecke construirte Vorrichtung so abgeschliffen, dafs die Röhren genau 1 Meter lang waren. Die so vorbereiteten Röhren wurden sorgfältig gereinigt. Diefes liefs sich am leichtesten so bewirken, dafs man zwei mit Seide überspinnene dünne Neusilber- oder Stahldrähte zusammendrehte, sie darauf durch das Rohr schob und dann mit dem hervorragenden einen Ende der Drähte ein Bäuschchen reiner Baumwolle zusammendrehte, welches darauf langsam und vorsichtig durch das Rohr gezogen wurde. Diese Operation erfordert allerdings einige Sorgfalt um das Zerbrechen des Rohrs zu verhüten. Darauf wurde das Rohr mit gereinigtem Quecksilber gefüllt und der Inhalt gewogen. Diese Operation wurde wie folgt ausgeführt: Das eine Ende des Glasrohrs wurde mittelst eines Verbindungsstückes von vulkanisirtem Kautschuk so in der einen Oeffnung einer kleinen Retorten-Vorlage, wie sie in chemischen Laboratorien gebräuchlich sind, befestigt, dafs das Ende des Rohres in die Vorlage hineinragte. Um das andere Ende des Rohrs ward eine eiserne Klemmvorrichtung, wie sie Fig. 2 Taf. I zeigt, angebracht, mittelst welcher sich ein plangeschliffenes Eisenplättchen gegen die Mündung des Rohrs schrauben liefs. Nachdem nun die passend befestigte Vorlage mit reinem Quecksilber angefüllt war, liefs man dasselbe durch die etwas geneigte Glasröhre in eine untergestellte Schaafe laufen. Wenn der Augenschein nach einiger Zeit lehrte, dafs alle anfänglich sich bisweilen zeigenden Luftbläschen vom durchströmenden Quecksilber entfernt waren, so wurde die Ausflufsöffnung durch Anziehen der das Eisen-

plättchen bewegenden Schraube dicht geschlossen, das Rohr alsdann aufgerichtet und das andere Ende aus dem Kautschukschlauch gezogen. Geschah dieses mit Vorsicht, so war das nun senkrecht aufgerichtete Rohr vollständig angefüllt und die Quecksilbersäule endete in einer kleinen hervorragenden Halbkugel. Durch Aufdrücken eines eben geschliffenen Glasplättchens wurde nun auch die obere Oeffnung geschlossen und das überflüssige Quecksilber beseitigt. Nachdem endlich mit einem Pinsel alle kleinen am Rohre haftenden Quecksilberkügelchen beseitigt waren, wurde der Inhalt der Röhre in ein kleines Glasgefäß entleert und auf einer genauen chemischen Waage gewogen. Wenn man die Vorsicht braucht das Quecksilber sehr langsam ausfließen zu lassen, indem man das Rohr nur sehr wenig neigt und das Eisenplättchen am anderen Ende nur sehr allmählich lüftet, so bleiben keine Quecksilberkügelchen im Rohre zurück, wie es ohne diese Maafsregel gewöhnlich der Fall ist. Erwärmung des gefüllten Rohrs durch Berührung mit bloßen Händen wurde natürlich vermieden. Die Temperatur während der Füllung der Röhren ward beobachtet und das gefundene Gewicht auf Füllung beim Nullpunkt der Temperatur reducirt. Von den nächstfolgenden Tabellen giebt Tabelle I die verschiedenen Längen der Quecksilberfäden bei der Kalibrirung der benutzten Röhrenstücke und die daraus gefundene Verhältnisszahl a des grössten zum kleinsten Querschnitt. Tabelle II giebt die durch Wägung gefundenen und auf Füllung bei 0° reducirten Gewichte des Quecksilbers.

Tabelle I.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
	125,0	101,2	48,2	143,0	115	111
	116,4	98,4	47,5	145,0	116	109
	115,3	96,9	45,0	146,0	119	107
	114,0	94,5	45,0	145,0	121	105
	112,0	94,0	44,8	143,5	121	105
	110,2	93,3	44,2	142,5	122	103
	108,2	94,5	43,9	142,5	121	101
	107,0	95,7	43,7	140,0	120	100
	107,0	97,5	42,5	139,0	119	101
	106,0	99,4	41,0			102
		100,1	40,1			100
Also $a =$	$\frac{125}{106}$	$\frac{101,2}{83,3}$	$\frac{48,2}{40,1}$	$\frac{146}{139}$	$\frac{122}{115}$	$\frac{111}{100}$

und mithin die respectiven Correctionscoefficienten

1.	2.	3.	4.	5.	6.
1,00225	1,00055	1,00282	1,000201	1,000289	1,000906

Tabelle II.

1.	2.	3.	4.	5.	6.
13,208	27,1915	24,3825	62,368	69,802	11,767
13,210	27,1900	24,3830	62,366	69,796	11,768
13,209	27,1915	24,3840	62,357	69,803	11,767
13,209	27,1920	24,3833			
bei 13°,5 R.	bei 14° R.	bei 13°,5 R.	bei 18° R.	bei 14°,7 R.	bei 15°,2 R.
			61,395	69,795	11,776
			62,398	69,795	11,777
			63,393	69,794	11,774
					11,774
			bei 14°,5 R.	bei 18° R.	bei 14°,7 R.

Gewicht in Grammen bei 0°.

13,2491	27,277	24,457	62,774	70,054	11,808
---------	--------	--------	--------	--------	--------

Substituirt man in die oben gefundene Formel 2) für den Widerstand

$$W = \frac{\rho \sigma}{G} \cdot \frac{1 + \sqrt{a} + \frac{1}{\sqrt{a}}}{3}$$

aus den Tabellen I und II die Werthe für G (in Milligrammen) und des Correctionscoëfficienten, nimmt man ferner für das specifische Gewicht des Quecksilbers bei 0° den Werth

$$\sigma = 13,557$$

und für die gemeinschaftliche Länge aller Röhren

$$l = 1000^{\text{mm}},$$

so erhält man den Widerstand der Röhren in Einheiten des Widerstandes eines Quecksilberwürfels von 1^{mm} Seitenlänge ausgedrückt. Tabelle III giebt diese berechneten Werthe:

Tabelle III.

1.	2.	3.	4.	5.	6.
1025,54	497,28	555,87	216,01	193,56	1148,9

Es wurden nun die Widerstände dieser mit Quecksilber von 0° gefüllten Röhren mit der Copie eines Jacobi'schen Etalons (B) verglichen und zwar geschah dieses mittelst einer Wheatstone'schen Brücke. Da die von mir benutzte Brücke in der von Halske und mir ihr gegebenen Form zu sehr genauen Widerstandsmessungen geeignet ist, so wird ihre nähere Beschreibung nicht ohne Interesse seyn.

Fig. 3 Taf. I stellt die Brücke in ihrer perspectivischen Ansicht dar. AA ist ein Rahmen von Messing, auf welchem sich der Schlitten BB verschiebt. Der drehbare Knopf C auf dem Schlitten ist mit einem Zahnrade versehen, welches in eine am Rahmen befestigte Zahnstange S eingreift. Der Schlitten ist daher sowohl direct als durch Drehung des Knopfes verschiebbar. Am Rahmen sind ferner die isolirten Stücke EE und der mit Millimetertheilung versehene Maafsstab mm befestigt. Zwischen den isolirten Metallstücken EE , deren innere Flächen normal auf dem Maafsstab stehen und genau 1000^{mm} von einander entfernt sind,

ist ein etwa $0,16^{\text{mm}}$ dicker Platindraht ausgespannt. Dieser Draht, dessen Anfangs- und Endpunkt genau mit den Theilstrichen 0 und 1000 übereinstimmen, wird von 2 kleinen Platinrollen umfasst, deren Axen am Schlitten *B* mittelst der Federn *G* befestigt sind. Die zu vergleichenden Widerstände werden zwischen der Metallschiene *H*, welche durch den Contacthebel *I* mit dem einen Pole der Kette in Verbindung zu setzen ist, und zwei in den Klemmenlagern *KK* verschiebbaren dicken Kupferstangen *LL* eingeschaltet. Der andere Pol der Kette, zu welcher gewöhnlich ein Daniell'sches Element benutzt wurde, ist in leitender Verbindung mit dem Schlitten *B* und den Platinrollen. Die Klemmenlager *KK* und die als Befestigungspunkte des Platindrahtes dienenden isolirten Metallstücke *EE* sind durch dicke Kupferstangen mit den 4 Lamellen des Stöpselschalters *S* in gut leitende Verbindung gesetzt. Es lassen sich mithin durch Versetzung der beiden Stöpsel die zu vergleichenden Widerstände vertauschen. Zu den Metallstücken *EE* sind ferner die Enden des Multiplicatordrahtes des zu benutzenden Galvanometers geführt. Ich benutzte zu den vorliegenden Messungen ein Spiegelgalvanometer mit rundem Stahlspiegel von 32^{mm} Durchmesser und 36000 Windungen von $0,15^{\text{mm}}$ dickem Kupferdraht. Der Abstand der mit Millimeter-Theilung versehenen Scale vom Spiegel beträgt $6\frac{1}{2}$ Meter.

Die mit dem beschriebenen Widerstandsmessapparat aufgestellten und in nachfolgenden Tabellen zusammengestellten Messungen wurden größtentheils vom Hrn. Dr. Esselbach ausgeführt. Die hierbei befolgte Methode war folgende:

Jedes Ende des zu prüfenden Glasrohres wurde mittelst eines Kautschukverschlusses in das Innere einer Retortenvorlage geführt. Diese Vorlage wurde so gedreht, daß der unbenutzte weitere Hals nach oben gerichtet war und so mit dem sie verbindenden Rohre in eine Rinne gelegt, die mit Eisstücken angefüllt war. Darauf wurde die eine Vorlage mit gereinigtem und trockenem Quecksilber gefüllt.

Das Quecksilber füllte nun das Rohr und lief durch dasselbe in die leere Vorlage. War das Niveau des Quecksilbers in beiden Gefäßen gleich, so war in der Regel auch das Rohr ganz blasenfrei mit Quecksilber gefüllt. Es wurden nun dicke amalgamirte Kupferdrähte durch die beiden aufgerichteten Hülzen der Vorlagen in das Quecksilber geführt und alsdann der Widerstand des Rohres mittelst der oben beschriebenen Brücke mit dem eines Jacobi'schen Widerstandsetalon verglichen ¹⁾.

Der Widerstand der Zuleitungsdrähte wurde dadurch bestimmt, dafs beide amalgamirte Kupfercylinder in ein gemeinschaftliches mit Quecksilber gefülltes Gefäß getaucht wurden. Derselbe erwies sich jedoch als verschwindend klein im Vergleich mit dem Widerstande der Röhren.

Die in der nachstehenden Tabelle zusammengestellten Versuche wurden so angestellt, dafs erst bei der einen Stellung des Commutators der Schieber *BB* so lange verschoben wurde, bis das Galvanometer beim Niederdrücken des Contacthebels *I* keine dauernde Ablenkung zeigte. Darauf wurden durch den Commutator die zu vergleichenden Widerstände vertauscht und abermals der Schieber richtig eingestellt. Diese beiden Ablenkungen sind in den mit *a* und *b* bezeichneten Columnen angegeben. Waren die Beobachtungen fehlerfrei, so mußte die Summe beider = 1000 seyn, was in der Mehrheit der Fälle, wenigstens sehr nahe der Fall war. Es ist hierbei noch zu bemerken, dafs nach Herstellung des Stromgleichgewichts, beim Schließen der Kette stets ein kleiner Ausschlag von einigen Scalentheilen bemerkt ward im Sinne eines gröfseren Widerstandes des

1) Anfänglich benutzten wir anstatt amalgamirter Kupferdrähte Cylinder von Eisen als Zuleitungen. Es stellte sich aber heraus, dafs ein sehr beträchtlicher Uebergangswiderstand vom Eisen zum Quecksilber auftrat, obgleich die Oberfläche des Eisens vollständig rein war. Dieser Widerstand, der auch bei unverquicktem Kupfer auftrat, war besonders stark, wenn die Cylinder nach der Reinigung noch einige Zeit an der Luft gelegen hatten, und es ist daher wahrscheinlich diese Erscheinung der auf der Oberfläche condensirten Gasschicht zuzuschreiben.

aus nebeneinanderliegenden Drahtspiralen gebildeten Jacobi'schen Etalons. Da bei der Oeffnung der Kette ein entgegengesetzter Ausschlag von gleicher Gröfse erfolgte, so war dieses offenbar dem Extracurrent in den Drahtspiralen des Jacobi'schen Etalons zuzuschreiben. Ferner stellte sich heraus, dafs schon eine Erwärmung des Quecksilbers bei längerer Dauer des Stromes eintrat, obgleich nur eine Daniell'sche Zelle benutzt wurde. Bei der langsamen Schwingung und der grofsen Dämpfung der Elongationen meines Spiegels liefs sich der hieraus entspringende Fehler leicht dadurch eliminiren, dafs man nur kurze Strömungen durch das Instrument gehen liefs. Der Schlitten wurde immer so eingestellt, dafs beim Schliesen ein schwacher Ausschlag nach links eintrat, der bei längerer Dauer des Stromes, in Folge der Erwärmung, in eine Ablenkung nach rechts überging. Man konnte nun durch geringe weitere Verschiebung des Schlittens den Ausschlag nach links verschwindend klein machen und dadurch den Einflufs der Erwärmung gänzlich beseitigen.

Tabelle IV.

Röhren	1.		2.		3.		5.		6.	
	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
Beobachtete Widerstände	605,7	394,3	429,1	570,9	456	543,7	227,4	772,8	633,2	366,8
			429,0	571,1	456,3	543,6	227,3	772,8	633,15	366,85
					456,2	543,3			633,10	366,90
					456,2	543,6				
Mittelwerthe	605,7	394,3	429,05	571,0	456,2	543,6	227,35	772,8	633,15	366,85
Für $b = 1$	1,536		0,7514		0,8392		0,2942		1,726	
W_1	1016,52		427,28		555,38		194,7		1142,3	
$\frac{W}{W_1}$	1,008		1,00		1,0008		0,994		1,005	

Die mit W' bezeichnete Spalte ist durch Multiplication der vorhergehenden mit der Zahl 661,8 gebildet, welche Zahl durch Vergleichung des berechneten Widerstandes des Rohres Nr. 2 mit dem Widerstande des benutzten Jacobin'schen Etalons ermittelt ist. Die Zahlen dieser Spalte mußten mithin mit den in Tabelle III berechneten Widerständen der Röhren übereinstimmen. Die in der mit $\frac{W}{W'}$ bezeichnete Spalte befindlichen Quotienten der berechneten durch die beobachteten Widerstände zeigen, daß die Differenzen nicht größer sind, wie zu erwarten war. Die wesentlichsten Abweichungen sind bei unseren Messungen dadurch entstanden, daß weder die Temperaturen des Quecksilbers noch die des zur Vergleichung bestimmten Kupferetalons völlig constant waren. Die Temperatur des Eiswassers schwankte zwischen 0 und 2° und die des Etalons zwischen 19 und 22° C. Da aber die Leitungsfähigkeit des Kupfers durch Erwärmung um 1° C. um etwa 0,4 Proc. vermindert wird, so erklären sich hieraus die 1 Proc. nicht erreichenden Abweichungen vollkommen und es kann nicht zweifelhaft seyn, daß die benutzte Methode geeignet ist, Widerstandsetalons bis zu jedem Grade von Genauigkeit zu reproduciren.

Die beobachteten Widerstände der Tabelle IV hätten eigentlich noch um die Größe des Ausbreitungswiderstandes des Stromes im Quecksilber der Glasgefäße oder des Uebergangswiderstandes vom Querschnitt des Rohrs zu den amalgamirten Zuleitungsdrähten vermindert werden müssen. Man kann diesen Widerstand ohne großen Fehler als den Widerstand einer Halbkugelschale definiren, deren innerer Radius gleich r dem inneren Radius des Rohres und deren äußerer Radius gegen r sehr groß und daher in die Rechnung als unendlich groß einzuführen ist. Der Widerstand einer halben Kugelschale von der Dicke dx und dem Radius x , wird ausgedrückt durch

$$dW = \frac{dx}{2x^2\pi}$$

mithin

$$W = \int_r^{\infty} \frac{dx}{2x^2\pi} = \frac{1}{2r\pi} = \frac{r}{2r^2\pi}$$

Der Widerstand der Ausbreitung in beiden Quecksilbermassen ist also gleich dem Widerstande einer Verlängerung des Rohrs um die Hälfte seines Durchmessers. Wenn nun auch dadurch, daß die Endflächen des Rohrinhaltes eben und nicht, wie in der Rechnung angenommen, halbkugelförmig sind, noch eine geringe Vergrößerung des Ausbreitungswiderstandes herbeigeführt wird, so ist die Gesamtgröße desselben doch so gering, daß er füglich vernachlässigt werden konnte.

Die zu den bisherigen Versuchen benutzten geraden Glasröhren sind ziemlich unbequem als Etalons zu verwenden. Ich liefs mir daher von Hrn. Geißler in Berlin ähnliche Röhren in Spiralforn aufwinden und die aufwärts gebogenen geraden Enden mit kleinen Glasgefäßen zur Aufnahme der Zuleitungsdrähte versehen. Diese Glasspiralen wurden, wie Fig. 4 Taf. I zeigt, am Holzdeckel eines weiteren mit Wasser gefüllten Gefäßes befestigt. Die Temperatur des Wassers ward durch ein Thermometer, welches durch eine Oeffnung im Holzdeckel eingeführt werden konnte, beobachtet. Die blasenfreie Füllung der Glasspiralen mit Quecksilber liefs sich leicht dadurch herstellen, daß man mittelst eines geeigneten Propfens die Mündung des Rohres in einem der Glasgefäße verstopfte, darauf das andere Gefäß mit Quecksilber füllte und dann den Pfropfen vorsichtig lüftete und erst dann ganz entfernte, wenn das Quecksilber langsam sämtliche Windungen des Rohres durchlaufen hatte.

Da das Quecksilber in der Reihe von Metallen fehlt, für welche Arndtsen ¹⁾ die Veränderung des specifischen Widerstandes mit der Temperatur bestimmt hat, so mußte diese Lücke erst ausgefüllt werden. Diefes geschah durch Hrn. Dr. Esselbach mit Hülfe der beschriebenen Vorrich-

1) Diese Ann. Bd. 102, S. 1.

tung. Es wurde der Widerstand einer der spiralförmig aufgewundenen Röhren mit dem der geraden Röhren Nr. 2 zuerst bei der Temperatur des Eiswassers und darauf bei höheren Temperaturen des gewundenen Rohres verglichen. Bezeichnet w den Widerstand des Rohres Nr. 2, nach Tabelle III gleich 498,7, ferner w_1 den Widerstand des gewundenen Rohres und berücksichtigt man, daß die Widerstände der Zuleitungsdrähte zur Röhre 2 und zur Spirale gleich gemacht wurden und den Widerstand von 11 Quecksilberwürfeln von 1^{mm} Seitenlänge hatten, so ergibt sich

$$\frac{w+11}{w_1+11} = \frac{a}{b}$$

wenn a und b die Längen der Stücke des Platindrahtes der Brücke bezeichnen, bei welchen kein Strom durch den Galvanometerzweig ging. Diefs war der Fall wenn

$$\frac{a}{b} = \frac{311,3}{688,7}$$

war, woraus sich

$$w_1 = 219,4$$

ergab.

Es wurde nun die Temperatur des geraden Rohrs durch schmelzendes Eis fortwährend auf der Temperatur 0 erhalten, während das die Glasspirale umgebende Wasser erwärmt wurde. In der folgenden Tabelle bezeichnet t die Temperatur des geraden Rohres, t_1 die des gewundenen, a und b die im Zustande des Stromgleichgewichts abgelesenen Drahtlängen, y den gesuchten Coëfficienten, berechnet nach der von Arndtsen aufgestellten Formel

$$\frac{w_1(1+yt_1)+11}{w(1+yt)+11} = \frac{a}{b}$$

Tabelle V.

t	t_1	a	b	y
0°	47° C.	320,4	679,5	0,000964
0	34,5	318,0	682,0	0,000960
0	16,5	314,6	685,4	0,000981

Im Mittel 0,000968

Hiernach ist Quecksilber unter allen einfachen Metallen dasjenige, dessen Widerstand sich bei zunehmender Temperatur am Wenigsten vergrößert.

Mit Hülfe dieses Coëfficienten ward nun auch der Widerstand der beiden anderen Glasspiralen *A* und *B* bestimmt, welche später als Normalmaasse zur Herstellung von Widerstandscopien in Neusilberdraht benutzt wurden. Der Widerstand der Spirale *A* war bei 0° Temperatur gleich 514,45 und der Spirale *B* = 673,0.

Neusilberdraht eignet sich ganz besonders zur Anfertigung von Widerstandsetalons, weil seine Leitungsfähigkeit sehr gering ist und sich bei Temperaturveränderungen nur sehr wenig, nach Arndtsen um etwa 0,0004 Proc. pro Grad Celsius, verändert.

Bisher wurde in der vorliegenden Untersuchung stets der Widerstand eines Quecksilberwürfels von 1^{mm} Seitenlänge als Einheit des Widerstandes angenommen. Für kleine Widerstände und überhaupt für Widerstandsberechnungen hat diese Einheit manche Vorzüge. Es erscheint aber doch als zweckmäßiger das Widerstandsmaafs in völlige Uebereinstimmung mit dem Metermaafs zu bringen. Ich schlage daher vor als Einheit des Widerstandes anzunehmen:

Den Widerstand eines Quecksilberprismas von 1 Meter Länge und 1 Quadratmillim. Querschnitt bei 0°.

Sollte dieser Vorschlag allgemeineren Eingang finden, so würden sich alle Widerstandsangaben ohne weitere Umschreibung auf Angaben der Länge in Metermaafs reduciren. Es würde dann jeder Physiker im Stande seyn sich sein Widerstandsmaafs selbst so genau wie seine Instrumente es gestatten und erfordern, darzustellen und die etwaige Veränderung des Widerstandes der im Gebrauch bequemeren Etalons aus Metalldrähten zu controlliren. Selbstredend müßte jedoch dabei als Einheit der Leitungsfähigkeit der Körper nicht, wie bisher, die des Kupfers oder Silbers, sondern die des Quecksilbers angenommen werden. Leider liegen nur wenige Vergleiche der Leitungsfähigkeit des Quecksilbers mit der der festen Metalle vor, aus denen

sich eine solche Tabelle berechnen liesse und es fehlt auch bei den meisten Vergleichen der Leitungsfähigkeit der festen Metalle unter sich die Angabe, ob hart gezogene oder ausgeglühte Drähte benutzt wurden. Aus der nachstehenden Tabelle ergibt sich aber, dass die Leitungsfähigkeit ausgeglühter Drähte beträchtlich gröfser ist wie die der nicht geglühten.

1.	2.	3.	4.	5.	6.
Art des Drahtes.	Länge in Millimetern.	Gewicht in Milligrammen.	Specifisches Gewicht.	Widerstand bei 0° Temperatur.	Leitungsfähigkeit Hg = 1.
1) Silberdraht, hart	4014,4	4884,9	10,479	614,55	56,252
do. ausgeglüht	4014,4	4889,1	10,492	537,2	64,38
2) do. hart	4014,4	3233,1	10,502	896,1	58,20
do. ausgeglüht	4014,4	3009,6	10,5132	889,08	63,31
3) Kupfer, hart	4014,4	3099,5	8,925	890,5	52,109
4) do. hart	4014,4	4409,1	8,916	622,7	52,382
do. ausgeglüht	4014,4	4355,2	8,903	599,05	52,013
5) do. hart	2007,2	1260,4	8,916	545,8	52,217
do. ausgeglüht	2007,2	1252,7	8,894	517	53,419
6) do. hart	2007,2	1263,2	8,916	545,6	52,121
do. ausgeglüht	2007,2	1241,5	8,894	520,8	55,338
7) Platin, hart	436,4	544,1	21,452	910,6	8,244
8) do. hart	436,4	550,1	21,452	897,7	8,27
9) Messing, hart	1003,6	1406,1	8,473	530,6	11,439
do. geglüht	1003,6	1397,8	8,464	451,7	13,502

Es ist hiernach die spezifische Leitungsfähigkeit des ausgeglühten Silberdrahtes um 10 Proc., die des ausgeglühten Kupferdrahtes durchschnittlich um 6 Proc. gröfser wie die des nicht ausgeglühten Silbers, resp. Kupfers. Besonders auffallend ist diese Zunahme beim Messing. Da die Härte gezogener Drähte von der Gröfse der Ausdehnung nach dem letzten Ausglühen abhängt, so mufs sie und ebenso die Leitungsfähigkeit stets verschieden ausfallen, wenn auch das Metall völlig gleichartig ist. Ebenso ist die Höhe der Temperatur, bei welcher die Drähte ausgeglüht wurden, die Dauer des Glühens und die Geschwindigkeit der Abkühlung nicht ohne Einfluss auf die Gröfse der spezifischen Leitungsfähigkeit. Die Columnne 5 der obigen Tabelle ist nach der früher entwickelten Formel

$$w = \frac{p \cdot \sigma}{Q} \cdot \frac{a + \sqrt{a + \frac{l}{\sqrt{a}}}}{3}$$

berechnet. Der Correctionscoefficient für die Conicität, $\frac{a + \sqrt{a + \frac{l}{\sqrt{a}}}}{3}$, ist bei Metalldrähten fast immer außer Betracht zu lassen, da er nicht merklich von 1 verschieden ist. Wie ersichtlich ist diese Methode weit schärfer wie die bisher gebräuchliche, bei welcher der mittlere Durchmesser der Drähte durch directe Messungen zu ermitteln war. Dieser ungenaue Werth ging im Quadrat in die Rechnung ein, wodurch die Ungenauigkeit der Methode noch wesentlich erhöht wurde. Bei der von mir benutzten Methode sind dagegen sämmtliche Data mit größter Schärfe zu bestimmen, namentlich die Länge, welche hier im Quadrat auftritt.

Vergleicht man die obige Tabelle mit der von Arndtsen aufgestellten, so ergibt sich, daß der gefundene mittlere Werth der Leitungsfähigkeit des ungeglühten Platindrahtes, nämlich 8,257 und der geringste gefundene Werth für ungeglühtes Silber, 56,252, genau in dem von Arndtsen angegebenen Verhältnisse stehen, während der Widerstand des Kupfers der Arndtsen'schen Tabelle dem des ausgeglühten Kupferdrahtes der meinigen ziemlich genau entspricht. Da das von mir benutzte Silber und Platina chemisch rein war und auch Arndtsen diese Metalle in völliger Reinheit benutzte, so habe ich bei der Berechnung der nachfolgenden Tabellen den Widerstand des Platina's und harten Silbers zu Grunde gelegt. Die aus der Arndtsen'schen Tabelle entnommenen Werthe sind mit (A), die selbst beobachteten mit (S) bezeichnet.

Tabelle VI.

Leitungsfähigkeit der Metalle bei der Temperatur t , verglichen mit der des Quecksilbers bei 0° .

Quecksilber	$\frac{1}{1+0,00095t} (S)$
-------------	----------------------------

Blei	$\frac{5,1554}{1+0,00376t}$	(A)
Platin	$\frac{8,257}{1+0,00376t}$	(A, S)
Eisen	$\frac{8,3401}{1+0,00413t+0,00000527t^2}$	(A)
Neusilber	$\frac{10,532}{1+0,000387t-0,000000557t^2}$	(A)
do. geglüht	4,137	(S)
Messing, hart	11,439	(S)
do. geglüht	13,502	(S)
do. "	$\frac{14,249}{1+0,00166t-8,00000203t^2}$	(A)
Aluminium	$\frac{31,726}{1+0,003638t}$	(A)
Kupfer	$\frac{55,513}{1+0,00368t}$	(A)
do. hart	52,207	(S)
do. geglüht	55,253	(S)
Silber, hart	$\frac{56,252}{1+0,003414t}$	(A, S)
do. geglüht	64,38	(S)

Der Uebersichtlichkeit wegen habe ich die von Arndtsen beobachteten Werthe mit den von ihm angegebenen Correctionscoëfficienten für erhöhte Temperaturen versehen. Ob dieselben bei geglühten und ungeglühten Drähten dieselben bleiben, habe ich nicht untersuchen können. Das von mir untersuchte Messing enthielt, wie die in meinem Laboratorio ausgeführte Analyse ergab, 29,8 Proc. Zink und 70,2 Proc. Kupfer.

Schließlich bemerke ich noch für Diejenigen, welche sich Etalons in der beschriebenen Weise darstellen wollen, daß es nothwendig ist, das Quecksilber vor dem Gebrauch unter einer Decke von concentrirter Schwefelsäure mit einigen Tropfen Salpetersäure etliche Stunden zu erwärmen, damit alle metallischen Verunreinigungen, so wie der absorbirte Sauerstoff, welche seine Leitungsfähigkeit sehr wesentlich *vergrößern*, vollständig beseitigt werden.

II. Ueber Legirungen; von Dr. A. Matthiessen.

1. Ueber das specifische Gewicht von Legirungen.

Vor dem Beginn einer Untersuchung über die Gesetze der elektrischen Leitungsfähigkeit von Legirungen hielt ich es für nöthig, die specifischen Gewichte derselben zu bestimmen, um darüber Gewissheit zu erlangen, ob eine solche Ausdehnung oder Zusammenziehung stattfinden würde, welche man bei Differenzen in Betracht ziehen könnte, die in den Leitungsfähigkeiten gefunden werden möchten.

Es wurden die Metalle zu Legirungen benutzt, welche verhältnißmäfsig leicht in reinem Zustande und in grossen Quantitäten erhalten werden könnten. Die Art und Weise der Reinigung war folgende:

- 1) *Antimon*, nach der Liebig'schen Methode.
- 2) *Zinn*, käufliches Metall mit Salpetersäure behandelt, das Zinnoxid mit Holzkohle reducirt.
- 3) *Cadmium*, käufliches Metall in Salzsäure gelöst und mit Schwefelwasserstoff niedergeschlagen, das Schwefelmetall in Salzsäure gelöst und mit reinem kohlensauren Natron gefällt, das kohlensaure Salz erhitzt und theils mit Wasserstoff reducirt, theils mit Holzkohle destillirt.
- 4) *Wismuth*, käufliches Metall in Salpetersäure gelöst, filtrirt, mit Wasser gefällt und durch Holzkohle reducirt.
- 5) *Silber* und 6) *Gold*, gereinigt von Johnson, Matthey, Hatton Garden, London.
- 7) *Blei*, käufliches essigsames Salz dreimal umkrystallisirt und durch Glühen reducirt.
- 8) *Quecksilber*, käufliches Metall mit Salpetersäure behandelt, die ganze Masse etwa einen Monat stehen gelassen und von Zeit zu Zeit stark geschüttelt.

Die Menge jeder Legirung betrug 20 Grm.; die beiden

Metalle wurden in den gehörigen Verhältnissen genau ausgewogen und in einem Porcellantiegel zusammengeschmolzen, während ein Gasstrom von oben herab in den Tiegel geleitet wurde, um die Oxydation der Metalle zu vermeiden. Die Legirungen wurden in eine hölzerne Form gegossen, der eine Porcellanplatte als Unterlage diente, welche zuvor beruht war, um das Anhaften des Metalles zu verhüten. Sie waren stets wenigstens dreimal umgeschmolzen und umgegossen, bevor die erste Bestimmung gemacht wurde, dann vor der zweiten Bestimmung wieder umgeschmolzen und ebenso vor der dritten; öfters wurden sie sechs- bis siebenmal umgeschmolzen, weil das Ausgießen nicht immer gelang. Um so viel wie möglich der Bildung von inneren Höhlungen (von Krystallisation herrührend) vorzubeugen, wurden die Legirungen sehr schnell abgekühlt und so gegossen, daß die Dicke des Metalls immer nur etwa 3 bis 4^{mm} betrug.

Die zur Bestimmung des specifischen Gewichts angewandte Methode war die, daß die Legirungen an einem sehr feinen Platindraht in destillirtes Wasser gehängt wurden, das zuvor ausgekocht und in luftleerem Raume abgekühlt war, um es von absorbirter Luft völlig zu befreien. Diese Methode gab bessere Resultate als jene mit den so genannten Dichtigkeitsfläschchen, wegen der Schwierigkeit, das mit Wasser gefüllte Fläschchen vollkommen trocknen zu können, und zweimal hintereinander das gleiche Gewicht zu erhalten. Die Amalgame, welche flüssig oder nicht genügend hart waren, um sie an einem Platindraht aufhängen zu können, wurden in einer Glasröhre gewogen, an welche ein Platindraht angeschmolzen war. Das Gewicht der Röhre in Luft und Wasser war bei der Temperatur bestimmt, bei der die Versuche angestellt wurden, und es brauchten daher bei der Ausrechnung des spec. Gewichts jene Werthe nur von den gefundenen abgezogen zu werden. Die benutzte Waage war eine Liebrich'sche, welche bei einer Belastung von 100 Grm. in jeder Schale, noch 0,1 Mgr. anzeigte, und beim Wägen der Legirung in Wasser noch

für 0,2 Mgr. einen Ausschlag gab. Die beim Wägen in Wasser anhängenden Luftblasen wurden durch einen sehr weichen Pinsel entfernt; die Legirung wurde so lange damit gebürstet, bis das Gewicht constant blieb.

Bei Ausrechnung der spec. Gewichte wurde das Gewicht des verdrängten Wassers für die beobachtete Temperatur corrigirt, so daß die Einheit in allen Fällen destillirtes Wasser von 0° C. ist. Eine ähnliche Correction für die Temperatur konnte bei den Legirungen selbst nicht angebracht werden, da die Ausdehnungscoefficienten derselben nicht bekannt sind. Alle Wägungen wurden auf den luftleeren Raum reducirt und eine Correction ward angebracht für den Theil des Platindrabtes, der in das Wasser tauchte. Die Länge des eintauchenden Drahtes betrug etwa 60 Millim., welche 8 Mgr. schwer waren, und im Wasser demnach etwa 0,35 Mgr. an Gewicht verlieren würden. Vorausgesetzt nun, wie es in Wirklichkeit auch der Fall war, daß zuweilen 10 Millim. mehr oder weniger in das Wasser eintauchten, so würde, wenn diese nicht in Berechnung gezogen würden, der Fehler etwa 0,06 Millim. betragen; da aber 0,3 Mgr. in den meisten Fällen nur etwa einen Fehler von 0,001 Proc. des gefundenen spec. Gewichts ausmachen, so kann der auf die angeführte Weise begangene Fehler vernachlässigt werden. Die bei Anrechnung der zu den Legirungen nöthigen Mengen von Metall angewandten Äquivalente waren:

Antimon 122,3 (Dexter, Pogg. Ann. Bd. 100, S. 563),
Zinn 58, Cadmium 56, Wismuth 208, Silber 108, Blei 103,7
Quecksilber 100, Gold. 197.

Tabelle I giebt die spec. Gewichte der angewandten reinen Metalle, mit den Temperaturen in Centigraden.

Tabelle II giebt die spec. Gewichte der Legirungen mit den beobachteten Temperaturen ¹⁾, sowie die theoretischen spec. Gewichte berechnet nach folgenden Formeln:

- 1) Bei einigen Legirungen sind die einzelnen Bestimmungen nicht angegeben, da die Werthe von drei aufeinander folgenden Bestimmungen in Folge allzustarker Krystallisation nicht bis auf 0,1 Proc. des spec. Ge-

$$1) S = \frac{A + A_1}{v + v_1} = \left(\frac{vs + v_1 s_1}{v + v_1} \right),$$

$$2) S = \frac{ns + n_1 s_1}{n + n_1},$$

$$3) S = \frac{As + A_1 s_1}{A + A_1};$$

worin S = dem spec. Gewicht der Legirung, v und v_1 die Volumina der angewandten Metalle, n und n_1 die Anzahl der Aequivalente von den Metallen, A und A_1 die Gewichte der einzelnen Metalle, s und s_1 die spec. Gewichte der betreffenden Metalle bedeuten.

Das spec. Gewicht einer jeden Legirung ist nach obigen Formeln berechnet unter der Voraussetzung, daß die spec. Gewichte der resp. Metalle an dem der Legirung Theil nehmen in dem Verhältniß 1) ihrer Volumina, 2) ihrer Aequivalente oder 3) ihrer Gewichte. Von diesen Formeln ist in allen Fällen nur die erste die richtige, vorausgesetzt, daß weder Expansion noch Contraction stattfand; die zweite ist nur dann richtig, wenn die Volumina und Aequivalente der angewandten Metalle in gleichem Verhältniß zu einander stehen (wie z. B. bei Silber und Gold); die dritte Formel endlich ist nur dann anwendbar, wenn die spec. Gewichte der beiden Metalle gleich sind. Die beiden letzten Berechnungen wurden nur hinzugefügt, weil einige Beobachter mit denselben ihre Resultate verglichen haben.

Aus den Differenzen zwischen den berechneten und gefundenen specifischen Gewichten geht hervor, daß die Antimonlegirungen im Allgemeinen ein größeres Volumen einnehmen, als das Aggregat der darin enthaltenen Metalle, daß sie sich ausdehnen, während gewöhnlich die von Wisnuth, Silber, Quecksilber und Gold ein kleineres Volumen

wichts übereinstimmten. Es ist daher nur das Mittel von sechs bis zehn Versuchen angeführt. Die mit einem * versehenen Legirungen wurden zweimal bereitet, weil es schien, als ob beim Auswägen der Metalle ein Irrthum stattgefunden hätte, da die Werthe nicht mit den berechneten übereinstimmten, oder doch eine außergewöhnliche Abweichung zeigten. Die bei beiden Legirungen gefundenen Zahlen waren jedoch dieselben.

besitzen, sich zusammenziehen. Die Gold-Zinn- und Gold-Blei-Legirungen sind alle außerordentlich hart und spröde, mit Ausnahme derer, die einen sehr hohen Zinn- oder Blei-Gehalt besitzen. SnAu_2 bis Sn_3Au sind nicht krystallinisch und zeigen einen glasigen Bruch. Sn_4Au beginnt krystallinische Structur zu zeigen und hat einen körnigen Bruch. Die übrigen Gold-Zinn-Legirungen sind überaus krystallinisch, und Sn_1Au bis $\text{Sn}_{1,2}\text{Au}$ zeigen im Bruch vollkommen ausgebildete Spaltungsflächen der Krystalle.

Die Gold-Blei-Legirungen erscheinen nur an der Oberfläche sehr krystallinisch, während ihr Bruch glasig ist. Die folgenden Legirungen ziehen sich beim Abkühlen sehr stark zusammen, und zwar in dem Grade, daß das noch im Innern flüssige Metall durch die äußere erstarrte Kruste hindurchbricht, größere oder kleinere Kugeln bildend; nämlich: alle angeführten Wismuth-Antimon-, Wismuth-Gold- und Wismuth-Silber-Legirungen; die von Wismuth-Zinn nur zum Theil, nämlich von $\text{Bi}_{2,00}\text{Sn}$ bis Bi_2Sn , die übrigen dieser Reihe nur sehr gering; von dem Wismuth-Blei nur die von Bi_2Pb bis Bi_4Pb (Bi_2Pb sehr gering) der Rest gar nicht. Aus der Wismuth-Cadmium-Reihe zeigen nur BiCd_6 und BiCd_4 eine sehr geringe Zusammenziehung.

Schließlich will ich hier noch meinen besten Dank den HH. Ch. Long, M. Carty und Dr. M. Holzmann aussprechen für ihre Hülfe bei Ausführung der nachfolgend gegebenen Bestimmungen.

Tabelle I.

Metall.	Specifisches Gewicht gefunden bei der				Mittel		Bestimmt von:
	1. Bestimmung.	2. Bestimmung (umgeschmolzen).	Temp.	3. Bestimmung (umgeschmolzen).	Temp.	des spec. Gewichts.	der Temp.
Antimon	6,715	13°,6	6,713	14°,4	15°,0	6,713	14°,3
Zinn	7,293	11°,5	7,295	12°,8	14°,0	7,294	12°,8
Cadmium	8,655	10°,0	8,657	10°,2	11°,2	8,655	10°,5
Wismuth	9,823	12°,0	9,824	12°,4	12°,4	9,823	12°,3
Silber ¹⁾						10,468	13°,2
Blei	11,374	13°,0	11,380	16°,5	11°,0	11,376	13°,5
Quecksilber	13,575	14°,0	13,569	14°,7	14°,8	13,573	14°,5
Gold	19,261	10°,0	19,269	15°,5	12°,8	19,265	12°,8

1) Mit dem Silber war es nicht möglich übereinstimmende Resultate zu erhalten, obgleich es unter Borax, Chlornatrium, Holzkohle, und im Wasserstoffstrom geschmolzen worden war. Der oben angeführte Werth ist das Mittel aus dreizehn verschiedenen Bestimmungen, welche zwischen 10,424 und 10,511 variierten.

Einige Proben von nicht vollkommen reinem Silber waren mir von Hrn. Ph. Vorley geliehen, der sie in folgender Weise bereitet hatte: Das Silber wurde so stark als möglich erhitzt und vor dem Ausgießen mit einem Stab von Holzkohle wohl ungerührt; als Form diente Stahl, eine Barre von 300mm Höhe und 25mm im Geviert bildend. Die gegossene Silberbarre wog etwa 24 Kilogr. An dem oberen Ende war die Barre trichterförmlich eingefallen, der dichteste Theil war etwa $\frac{1}{3}$ der Höhe vom Boden entfernt. Von diesem Theil wurden verschiedene Stücke ausgeschnitten, welche sehr gute Resultate gaben. Die gefundenen Werthe waren:

1) 10,504 bei 16°,7. 2) 10,505 bei 17°,2. 3) 10,502 bei 19°,2.

Eine zweite Barre gab ähnliche Zahlen, nämlich:

1) 10,500 bei 24°,5. 2) 10,496 bei 24°,8. 3) 10,492 bei 25°,0.

Tabelle II.

Legirung.	Gefundenes spec. Gew.	Temp.	Mittel.	Temp.	Spec. Gewicht dem Volumen.	berechnet nach Differenz.	dem Aequivalent.	dem Gewicht.
Antimon-Zinn Reihe (bestimmt von Hrn. Ch. Long).								
Sb ₈ Sn	6,739	16°,1						
	6,739	16°,3	6,739	16°,2	6,752	—0,013	6,796	6,755
	6,739	16°,2						
Sb ₄ Sn	6,748	13°,0						
	6,747	12°,5	6,747	13°,4	6,770	—0,023	6,829	6,775
	6,747	14°,8						
Sb ₂ Sn	6,781	13°,2						
	6,780	13°,2	6,781	13°,5	6,817	—0,036	6,906	6,824
	6,782	14°,0						
Sb Sn	6,845	12°,7						
	6,845	14°,0	6,844	13°,8	6,889	—0,045	7,003	6,900
	6,843	14°,7						
Sb Sn ₂	6,927	15°,6						
	6,930	15°,6	6,929	15°,8	6,984	—0,055	7,100	6,996
	6,931	16°,2						
Sb Sn ₄	7,025	15°,9						
	7,024	15°,4	7,023	15°,8	7,082	—0,059	7,178	7,094
	7,021	16°,0						
Sb Sn ₆	7,101	10°,0						
	7,098	10°,8	7,100	10°,6	7,133	—0,033	7,211	7,143
	7,100	11°,0						
Sb Sn ₁₀			7,140	19°,0	7,186	—0,046	7,241	7,193
	7,212	18°,3						
	7,204	18°,4	7,208	18°,5	7,234	—0,026	7,266	7,237
Sb Sn ₂₀	7,208	18°,7						
	7,277	19°,2						
	7,278	19°,4	7,276	19°,4	7,262	+0,014	7,280	7,265
Sb Sn ₄₀ *	7,275	19°,6						
	7,280	20°,0						
	7,274	20°,0	7,279	20°,0	7,281	—0,002	7,288	7,282
Sb Sn ₁₀₀	7,283	20°,0						
	7,288	20°,0						
	7,284	20°,3	7,284	20°,2	7,287	—0,003	7,291	7,288
Sb Sn ₂₀₀	7,281	20°,4						
Antimon-Wismuth Reihe (bestimmt von Dr. M. Holzmänn).								
Sb ₂ Bi	7,863	8°,2						
	7,866	9°,6	7,864	9°,7	7,856	+0,008	7,750	8,142
	7,864	10°,4						

Legirung.	Gefundenes spec. Gewicht.	Temp.	Mittel.	Temp.	Spec. Gewicht berechnet nach			
					dem Volumen.	Differenz.	dem Äquivalent.	dem Gewicht.
Sb Bi	8,391	10°,7	8,392	11°,0	8,385	+0,007	8,268	8,671
	8,393	11°,0						
	8,392	11°,3						
Sb Bi ₂	8,883	13°,7	8,886	14°,0	8,888	—0,002	8,786	9,116
	8,886	14°,0						
	8,889	14°,2						
Sb Bi ₄	9,279	11°,7	9,277	12°,1	9,272	+0,005	9,201	9,424
	9,274	12°,1						
	9,277	12°,6						
Sb Bi ₆	9,436	9°,0	9,435	9°,4	9,433	+0,002	9,379	9,545
	9,435	9°,4						
	9,434	9°,8						

Antimon-Blei Reihe (bestimmt von A. Matthiessen).

Sb Pb	8,204	14° 5	8,201	13° 7	8,268	—0,067	9,044	8,852
	8,199	15° 6						
	8,200	11° 0						
Sb Pb ₂	8,992	10° 4	8,989	11° 7	9,045	—0,056	9,822	9,646
	8,987	12° 0						
	8,987	12° 8						
Sb Pb ₄	9,808	13° 8	9,811	14° 3	9,822	—0,011	10,443	10,314
	9,816	14° 2						
	9,810	15° 0						
Sb Pb ₆ *	10,146	15° 2	10,144	15° 4	10,211	—0,067	10,710	10,610
	10,141	15° 5						
	10,144	15° 5						
Sb Pb ₁₀	10,588	19° 0	10,586	19° 3	10,599	—0,013	10,952	10,884
	10,590	19° 0						
	10,580	19° 8						
Sb Pb ₂₀	10,929	19° 8	10,930	19° 9	10,952	—0,022	11,154	11,116
	10,927	19° 8						
	10,033	20° 0						
Sb Pb ₃₀	11,194	20° 3	11,194	20° 5	11,196	—0,002	11,284	11,268
	11,196	20° 5						
	11,193	20° 8						

Zinn-Cadmium Reihe (bestimmt von A. Matthiessen).

Sn_6Cd	7,436	11° 8						
	7,432	12 °6	7,434	12° 7	7,456	—0,022	7,488	7,482
	7,433	13 °6						
Sn_4Cd	7,491	14 °9						
	7,488	15 °2	7,489	15 °0	7,524	—0,035	7,566	7,559
	7,487	15 °0						

Legirung.	Gefundenes spec. Gewicht.	Temp.	Mittel.	Temp.	Spec. Gewicht berechnet nach			
					dem Volum.	Differenz.	dem Aequivalent.	dem Gewicht.
Sn Bi ₁₀	9,735	19°,9						
	9,739	19,8	9,737	19°,8	9,731	+0,006	9,593	9,754
	9,737	19,7						
Sn Bi ₃₀ *	9,775	22,9						
	9,769	23,0	9,774	23,0	9,792	-0,018	9,741	9,800
	9,778	23,0						
Sn Bi ₄₄	9,803	22,9						
	0,803	22,7	9,803	22,8	9,801	-0,002	9,767	9,807
	9,804	22,7						
Sn Bi ₆₀	9,813	19,0						
	9,808	19,0	9,811	19,0	9,807	+0,004	9,781	9,811
	9,812	19,0						
Sn Bi ₉₀	9,811	19,4						
	9,815	19,7	9,814	19,5	9,812	+0,002	9,795	9,815
	9,816	19,4						
Sn Bi ₂₀₀	9,814	18,3						
	9,816	18,0	9,815	18,1	9,818	-0,003	9,810	9,819
	9,814	18,0						

Zinn-Silber Reihe (bestimmt von Dr. M. Holzmann).

Sn ₃₆ Ag			7,421	18°,6	7,404	+0,017	7,380	7,450
	7,551	18°,9						
Sn ₁₈ Ag	7,550	18,8	7,551	18,8	7,507	+0,044	7,461	7,592
	7,551	18,7						
Sn ₁₂ Ag	7,660	18,3						
	7,667	18,4	7,666	18,4	7,603	+0,063	7,533	7,720
	7,671	18,5						
Sn ₆ Ag			7,963	19,3	7,858	+0,105	7,747	8,046
Sn ₄ Ag			8,223	16,3	8,071	+0,152	7,929	8,302
Sn ₂ Ag	8,829	13,0						
	8,830	13,7	8,828	13,8	8,543	+0,205	8,352	8,824
	8,825	14,8						
Sn Ag	9,507	12,5						
	9,506	12,7	9,507	12,9	9,086	+0,421	8,881	9,359
	9,509	13,5						
Sn Ag ₂	9,955	14,0						
	9,950	14,8	9,953	14,8	9,585	+0,368	9,410	9,796
	9,952	15,6						

Legirung.	Gefundenes spec. Gewicht.	Temp	Mittel.	Temp.	Spec. dem Volumen.	Gewicht Differenz.	berechnet dem Aequivalent.	nach dem Gewicht.
Sn ₁₈ Au	8,123 8,115 8,117	22°,4 22 ,4 22 ,4						
	8,118	22°,4	8,118	22°,4	8,092	+0,026	7,924	9,194
Sn ₁₂ Au	8,474 8,472 8,463	23 ,9 23 ,6 21 ,7						
	8,470	23 ,1	8,470	23 ,1	8,452	+0,018	8,215	9,935
Sn ₆ Au*	8,927 8,933 8,933	25 ,0 24 ,9 23 ,9						
	8,931	24 ,6	8,931	24 ,6	8,951	—0,020	8,624	10,862
Sn ₆ Au	9,400 9,413 9,402	24 ,8 23 ,2 23 ,2						
	9,405	23 ,7	9,405	23 ,7	9,407	—0,002	9,004	11,621
Sn ₃ Au	9,712 9,720 9,711	23 ,6 21 ,5 22 ,0						
	9,715	22 ,4	9,715	22 ,4	9,743	—0,028	9,289	12,136
Sn ₄ Au	10,167 10,170 10,168	23 ,7 23 ,8 23 ,7						
	10,168	23 ,7	10,168	23 ,7	10,206	—0,038	9,688	12,786
Sn ₂ Au	10,793 10,793 10,795	23 ,6 23 ,6 23 ,8						
	10,794	23 ,7	10,794	23 ,7	10,885	—0,091	10,287	13,651
Sn ₂ Au	11,835 11,832 11,832	14 ,3 14 ,4 15 ,0						
	11,833	14 ,6	11,833	14 ,6	11,978	—0,145	11,284	14,828
Sn Au	14,236 14,245 14,250	14 ,3 14 ,1 14 ,1						
	14,243	14 ,2	14,243	14 ,2	14,028	+0,216	13,279	16,542
Sn Au ₂	16,370 16,362 16,370	15 ,4 15 ,4 15 ,5						
	16,367	15 ,4	16,367	15 ,4	15,913	+0,454	15,295	17,729

Cadmium - Wismuth Reihe (bestimmt von A. Matthiessen).

Cd ₆ Bi	9,082	11°,8	9,079	13°,1	9,067	+0,012	8,819	9,102
	9,077	14,5						
	9,077	13,1						
Cd ₄ Bi	9,193	15,1	9,195	15,5	9,181	+0,014	8,889	9,217
	9,195	15,6						
	9,197	15,7						
Cd ₂ Bi	9,389	14,8	9,388	15,0	9,380	+0,008	9,044	9,414
	9,386	15,0						
	9,389	15,2						
CdBi	9,554	13,0	9,554	13,4	9,550	+0,004	9,239	9,575
	9,554	13,3						
	9,554	13,8						

Legirung.	Gefundenes spec. Gewicht.	Temp.	Mittel.	Temp.	Spec. Gewicht berechnet nach			
					dem Volumen.	Differenz.	dem Äquivalent.	dem Gewicht.
Cd Bi ₂	9,670	15°,4						
	9,667	16°,0	9,669	14°,8	9,668	+0,001	9,434	9,684
	9,671	13°,0						
Cd Bi ₄	9,735	14°,8						
	9,735	15°,2	9,737	14°,7	9,740	-0,003	9,589	9,749
	9,741	14°,2						
Cd Bi ₆	9,768	15°,2	9,766	15°,4	9,766	0,000	9,656	9,773
	9,765	15°,5						
	9,766	15°,6						

Cadmium-Blei Reihe (bestimmt von Dr. M. Holzmann).

Cd ₆ Pb	9,162	13°,4	9,160	13°,7	9,173	-0,013	9,044	9,297
	9,158	13°,6						
	9,161	14°,0						
Cd ₄ Pb	9,355	11°,4	9,353	12°,0	9,364	-0,011	9,199	9,516
	9,355	12°,0						
	9,350	12°,7						
Cd ₂ Pb	9,753	14°,6	9,755	14°,7	9,780	-0,025	9,562	9,963
	9,754	14°,7						
	9,758	14°,8						
Cd Pb	10,249	11°,2	10,246	11°,7	10,246	0,000	10,015	10,422
	10,243	11°,7						
	10,246	12°,1						
Cd Pb ₂	10,654	13°,0	10,656	13°,4	10,663	-0,007	10,469	10,797
	10,657	13°,2						
	10,656	14°,0						
Cd Pb ₄	10,948	8°,5	10,950	9°,2	10,966	-0,016	10,832	11,052
	10,949	9°,0						
	10,952	10°,0						
Cd Pb ₆	11,038	14°,5	11,044	14°,8	11,088	-0,044	10,959	11,151
	11,048	14°,8						
	11,045	15°,1						

Wismuth Silber Reihe (bestimmt von Dr. M. Holzmann).

Bi ₂₀₀ Ag	9,803	23°,6	9,802	23°,5	9,825	-0,023	9,826	9,825
	9,798	23°,5						
	9,805	23°,6						
Bi ₅₀ Ag	9,814	23°,4	9,813	23°,6	9,829	-0,016	9,835	9,830
	9,814	23°,7						
	9,812	23°,8						
Bi ₂₄ Ag	9,822	22°,7	9,820	23°,3	9,836	-0,016	9,848	9,837
	9,822	23°,0						
	9,819	24°,0						

Legirung.	Gefundenes spec. Gewicht.	Temp.	Mittel.	Temp.	Spec. Gewicht berechnet nach			
					dem Volumen.	Differenz.	dem Äquivalent.	dem Gewicht.
Bi ₁₂ Ag	9,833	21°,6						
	9,834	21°,8	9,836	21°,8	9,848	—0,012	9,873	9,850
	9,839	22°,0						
Bi ₈ Ag	9,858	21°,0						
	9,857	21°,0	9,859	21°,0	9,871	—0,012	9,915	9,874
	9,862	21°,1						
Bi ₄ Ag	9,897	15°,3						
	9,898	15°,3	9,899	15°,2	9,893	+0,006	9,952	9,897
	9,902	15°,0						
Bi ₂ Ag	9,964	14°,4						
	9,967	14°,8	9,966	14°,9	9,949	+0,017	10,038	9,956
	9,968	15°,4						
Bi Ag	10,066	15°,7						
	10,069	15°,7	10,068	15°,6	10,034	+0,034	10,145	10,043
	10,068	15°,5						
Bi Ag ₂	10,194	12°,5						
	10,197	14°,0	10,197	13°,2	10,141	+0,056	10,253	10,151
	10,200	13°,1						
Bi Ag ₄	10,324	15°,0						
	10,326	15°,0	10,323	15°,1	10,249	+0,074	10,339	10,258
	10,320	15°,3						

Wismuth-Blei Reihe (bestimmt von Hrn. M. Carty).

Bi ₃₀ Pb	9,843	21°,6						
	9,843	21°,6	9,844	21°,7	9,845	—0,001	9,873	9,848
	9,846	21°,8						
Bi ₂₄ Pb	9,840	21°,6						
	9,848	21°,5	9,845	21°,6	9,850	—0,005	9,885	9,855
	9,846	21°,6						
Bi ₂₀ Pb	9,850	21°,2						
	9,854	21°,2	9,850	21°,3	9,856	—0,006	9,897	9,861
	9,847	21°,4						
Bi ₁₂ Pb*	9,893	20°,8						
	9,885	20°,1	9,887	20°,6	9,877	+0,010	9,942	9,885
	9,884	20°,8						
Bi ₁₀ Pb			9,893	19°,5	9,887	+0,006	9,964	9,897
Bi ₈ Pb	9,932	21°,0						
	9,936	21°,0	9,934	21°,1	0,902	+0,032	9,996	9,914
	9,935	21°,3						
Bi ₆ Pb	9,974	15°,0						
	9,974	15°,0	9,973	15°,0	0,927	+0,046	10,045	9,942
	9,972	15°,0						

Legirung.	Gefundenes spec. Gew.	Temp.	Mittel.	Temp.	Spec. Gewicht berechnet nach dem Volumen.	Differenz.	dem Äquivalent.	dem Gewicht.
50 Bi ₄ Pb	10,051	9°,9						
	10,048	10°,8	10,048	10°,7	9,974	+0,074	10,134	9,995
	10,046	11°,5						
74 Bi ₂ Pb	10,231	11°,9						
	10,239	12°,5	10,235	12°,5	10,098	+0,137	10,341	10,133
	10,234	13°,0						
97 BiPb	10,537	13°,1						
	10,537	13°,9	10,538	14°,0	10,290	+0,248	10,599	10,340
	10,539	15°,0						
56 BiPb ₂	10,954	15°,0						
	10,958	14°,8	10,956	14°,9	10,541	+0,415	10,858	10,598
	10,955	14°,8						
43 BiPb ₄	11,144	12°,1						
	11,140	12°,8	11,141	12°,7	10,805	+0,336	11,005	10,857
	11,138	13°,2						
51 BiPb ₆	11,157	14°,6						
	11,162	14°,8	11,161	14°,8	10,942	+0,219	11,154	10,987
	11,165	14°,9						
58 BiPb ₈			11,188	20°,8	11,026	+0,162	11,203	11,065
			11,196	20°,2	11,083	+0,113	11,235	11,116
BiPb ₂₄	11,283	22°,2						
	11,273	22°,5	11,280	22°,5	11,238	+0,042	11,314	11,256
	11,285	22°,8						
48 BiPb ₁₀₀	11,329	23°,0						
	11,333	23°,0	11,331	23°,0	11,340	-0,009	11,361	11,344
	11,330	23°,0						

Wismuth-Gold Reihe (bestimmt von Dr. M. Holzmann).

51 Bi ₉₀ Au	9,817	20°,6						
	9,869	20°,8	9,872	21°,0	9,873	-0,001	9,927	9,921
	9,875	21°,6						
35 Bi ₄₀ Au	9,941	21°,0						
	9,942	21°,1	9,942	21°,2	9,935	+0,007	10,053	10,041
	9,942	21°,4						
97 Bi ₂₀ Au	10,080	18°,6						
	10,074	18°,6	10,076	18°,7	10,046	+0,030	10,273	10,250
	10,073	18°,8						
14 Bi ₈ Au	10,452	21°,0						
	10,451	21°,4	10,452	21°,4	10,360	+0,092	10,972	10,822
	10,453	21°,8						
12 Bi ₄ Au			11,025	23°,0	10,840	+0,185	11,711	11,631

Legirung.	Gefundenes spec. Gew.	Temp.	Mittel.	Temp.	Spec. Gewicht berechnet nach			
					dem Volumen.	Differenz.	dem Aequivalent.	dem Gewicht.
Bi ₂ Au			12,067	16°,0	11,659	+0,408	12,970	12,857
	13,407	16°,3						
Bi Au	13,401	16°,5						
	13,401	16°,7	13,403	16°,5	12,898	+0,505	14,544	14,416
Bi Au ₂			14,844	16°,0	14,462	+0,382	16,118	16,003

Silber-Blei Reihe (bestimmt von A. Matthiessen).

Ag ₂ Pb	10,795	15°,5						
	10,802	12°,0	10,800	13°,5	10,746	+0,054	10,771	10,763
	10,802	13°,0						
Ag Pb	10,927	12°,5						
	10,922	14°,4	10,925	13°,8	10,894	+0,031	10,922	10,913
	10,926	14°,5						
Ag Pb ₂	11,049	12°,0						
	11,055	12°,0	11,054	12°,5	11,048	+0,006	11,073	11,065
	11,057	13°,4						
Ag Pb ₄	11,150	18°,0						
	11,146	18°,2	11,144	18°,2	11,175	-0,031	11,194	11,190
	11,138	18°,5						
Ag Pb ₈			11,196	21°,0	11,263	-0,067	11,275	11,271
Ag Pb ₂₀	11,289	22°,0						
	11,279	22°,0	11,285	22°,2	11,327	-0,042	11,333	11,331
	11,286	22°,7						
Ag Pb ₅₀	11,339	20°,5						
	11,333	20°,6	11,334	20°,6	11,355	-0,021	11,358	11,358
	11,330	20°,8						

Silber-Gold Reihe (bestimmt von A. Matthiessen).

Ag ₆₀ Au	11,761	11°,4						
	11,757	13°,5	11,760	13°,1	11,715	+0,045	11,726	12,519
	11,763	14°,3						
Ag ₄ Au	12,252	14°,2						
	12,260	15°,0	12,257	14°,7	12,215	+0,042	12,227	13,223
	12,260	15°,0						
Ag ₂ Au	13,436	12°,2						
	13,429	15°,0	13,432	14°,3	13,383	+0,049	13,400	14,644
	13,430	15°,6						
Ag Au	14,862	11°,3						
	14,876	13°,0	14,870	13°,0	14,847	+0,023	14,866	16,150
	14,871	14°,6						
Ag Au ₂	16,349	11°,0						
	16,360	13°,4	16,354	13°,0	16,315	+0,039	16,333	17,372
	16,354	14°,7						

Legirung.	Gefundenes spec. Gewicht.	Temp.	Mittel	Temp.	Spec Gewicht berechnet nach			
					dem Volumen	Differenz.	dem Äquivalent.	dem Gewicht.
Ag Au ₄	17,536	11°,0						
	17,540	12,8	17,540	12°,3	17,493	+0,047	17,506	18,205
	17,544	13,2						
Ag Au ₆	18,046	11,0						
	18,036	11,8	18,041	13,1	17,998	+0,043	18,008	18,528
	18,042	16,4						

Blei-Quecksilber Reihe (bestimmt von A. Matthiessen).

Pb ₂ Hg	11,976	15°,4						
	11,982	16,2	11,979	15°,9	12,008	—0,029	12,108	12,091
	11,978	16,2						
Pb Hg	12,482	15,5						
	12,483	16,0	12,484	15,7	12,358	+0,126	12,475	12,455
	12,488	15,5						
Pb Hg ₃	12,815	14,8						
	12,816	15,5	12,815	15,5	12,734	+0,081	12,841	12,823
	12,814	16,3						

Blei-Gold Reihe (bestimmt von A. Matthiessen).

Pb ₂₀ Au	11,847	22°,4						
	11,837	23,6	11,841	23°,3	11,794	+0,047	11,752	12,060
	11,839	23,8						
Pb ₁₀ Au	12,279	19,0						
	12,273	19,5	12,274	19,4	12,171	+0,103	12,093	12,635
	12,269	19,8						
Pb ₈ Au	12,442	21,4						
	12,449	21,6	12,445	21,6	12,346	+0,099	12,253	12,890
	12,443	21,8						
Pb ₆ Au	12,741	21,6						
	12,733	21,2	12,737	21,3	12,618	+0,119	12,503	13,273
	12,737	21,2						
Pb ₄ Au	13,302	22,2						
	13,308	22,2	13,306	22,1	13,103	+0,203	12,954	13,916
	13,308	22,0						
Pb ₃ Au	14,469	14,2						
	14,467	14,2	14,466	14,3	14,210	+0,256	14,006	15,219
	14,463	14,6						
Pb Au			15,603	14,5	15,546	+0,057	15,320	16,544
	17,006	14,4						
	17,017	14,6	17,013	14,3	16,832	+0,181	16,635	17,621
Pb Au ₂	17,015	14,0						

III. Ueber eine neue Art elektrischer Ströme; von G. Quincke.

Zweite Abhandlung.

Im 107. Bande dieser Annalen habe ich die elektrischen Ströme beschrieben, welche entstehen, wenn Flüssigkeiten durch irgend welche poröse Körper strömen. Es ergab sich dabei, daß besonders destillirtes Wasser diese elektrischen Ströme sehr deutlich zeigte und daß bei Anwendung dieser Flüssigkeit und Platten aus gebranntem Thon die elektromotorische Kraft proportional dem Drucke war, der das Wasser durch die Thonwand hindurchtrieb. Die Größe und Dicke der angewandten Thonwand, so wie die durchgeflossene Wassermenge wurden ohne Einfluß auf die Größe der elektromotorischen Kraft gefunden.

Ich werde im Folgenden die Resultate der weiteren Untersuchung mittheilen, durch welche ich besonders den Einfluß der Substanz des Diaphragma's auf die Größe der elektromotorischen Kraft festzustellen gesucht habe. Die eingeklammerten Zahlen beziehen sich auf die Paragraphen der ersten Abhandlung und die Figuren auf die Taf. I des 107. Bandes dieser Annalen.

25. Bei den früheren Versuchen war Platinschwamm zwischen Seidenplatten als Diaphragma angewandt worden, und es konnten daher möglicher Weise die beobachteten Ströme von der Seide und nicht von dem Platin herrühren. Um diesen Einwand zu beseitigen wurden mit einer feinen Nähnadel Löcher so nahe aneinander wie möglich in dünnes Platinblech gebohrt, und später auf einem polirten Amboss mit einem platten Hammer wieder zugeklopft, so daß kreisförmige Siebe aus Platinblech von etwa 8^{mm} Durchmesser mit äußerst feinen Löchern entstanden. An diese Siebe wurden Platindrähte genietet, die so ent-

standenen Elektroden auf die gewöhnliche Weise mit concentrirter Schwefelsäure und destillirtem Wasser gereinigt, und mittelst Siegellack an die Enden einer Glasröhre von 6,8^{mm} Durchmesser und 25^{mm} Länge gekittet, in welche frisch bereiteter Platinschwamm so fest wie möglich eingedrückt worden war. An das so gebildete Diaphragma wurden dann Glasröhren von demselben Durchmesser angekittet, in welche Platindrähte mit angenieteten Platinblechen eingeschnolzen waren, und es konnten also entweder diese Elektroden oder die Platinsiebe mit dem Multiplikator in Verbindung gesetzt werden. Der so vorgerichtete Apparat wurde dann in der gewöhnlichen Weise vor den Wasserwindkessel des Druckapparates (C Fig. 5) geschraubt.

Bei 2000^{mm} Druck und 20°,4 C. flossen in der Minute etwa 22^{gr} destillirtes Wasser durch den Apparat. Es zeigte sich, wie immer, ein elektrischer Strom im Sinne der Flüssigkeitsströmung und zwar betrug die Ablenkung am Spiegel-Multiplikator (§. 9) 142,8 oder 24,6 Scalentheile, je nachdem die siebförmigen oder die äußeren Platinelektroden mit demselben verbunden waren.

Versucht man aber diesen elektrischen Strom durch den Zweigstrom eines gewöhnlichen hydroelektrischen Stromes, etwa einer Daniell'schen Kette zu compensiren, um nach der Poggendorff'schen Methode (§. 15) die elektromotorische Kraft des Diaphragmaapparates zu bestimmen, so findet man schon bei geringen Stromintensitäten des Hauptstromes eine bedeutende Ablenkung am Multiplikator, indem der Zweigstrom der Daniell'schen Kette statt zur Compensation des elektrischen Stromes im destillirten Wasser verwandt zu werden, direct durch die Substanz des Diaphragmas, den Platinschwamm, fließt, und wegen des verhältnißmäßig geringen Widerstandes des Stromzweiges eine bedeutende Intensität besitzt. Dieser Umstand wird um so deutlicher hervortreten, wenn man die inneren Elektroden, die Platinsiebe, zur Ableitung nach dem Multiplikator benutzt, wenn also der Zweigstrom gar keinen schlechten Leiter, wie destillirtes Wasser zu durchfließen

hat, und es wird dadurch jede Messung der elektromotorischen Kraft an einem solchen Apparate vereitelt. Man kann auch nicht einmal die Vertheilung der Ströme in dem Platindiaphragma berechnen und so durch Rechnung zur Bestimmung der elektromotorischen Kraft gelangen, weil der Platinschwamm durch das strömende Wasser zusammenge-drückt wird, und seinen Widerstand ändert.

Aus diesem Grunde war ich bei der Bestimmung der elektromotorischen Kräfte in der Wahl der Substanz des Diaphragmas leider auf solche Stoffe beschränkt, die an und für sich schlechte Leiter der Elektrizität sind.

26. Aber selbst in den Fällen, wo die Substanz des Diaphragmas ein schlechter Leiter der Elektrizität war, zeigten sich die früher angewandten Apparate nicht immer ausreichend, genaue Werthe der elektromotorischen Kraft zu geben, indem die erhaltenen Zahlen immer zu kleine Werthe haben, besonders merklich in den Fällen, wo die Poren des Diaphragmas, wie z. B. bei Seide, weit sind und der Widerstand, den der elektrische Strom im Diaphragma selbst zu überwinden hat, im Verhältniß zu dem der ganzen Leitung gering ist.

Ein Beispiel wird dies deutlicher machen. Es wurden von sogenannter Seidewand, einem sehr dichten Gewebe aus reiner ungefärbter Seide, die mehrfach mit heißem destillirten Wasser ausgewaschen und getrocknet worden war, 15 bis 20 Lagen auf einander gelegt und mit reiner ebenfalls in destillirtem Wasser gewaschener Nähseide am Rande zusammengenäht, so daß Päckchen von etwa 3^{mm} Dicke und 30^{mm} Durchmesser gebildet wurden. Mehrere solcher Päckchen wurden dann mit feinem Siegellack am Rande untereinander verkittet und noch warm mittelst eines Schraubstockes zusammengeprefst, so daß die Lagen sehr nahe an einander sich befanden. Das so erhaltene Diaphragma wurde dann zwischen 2 Glasröhren gekittet, wie ich sie früher (§. 1. Fig. 1) beschrieben habe, wo die Platinplatten A und B möglichst nahe am Diaphragma sich befinden, um diesselts und jenseits, oder wie ich in der Folge sagen will,

auf der Berg- und Thalseite des Diaphragmas den elektrischen Strom zum Multiplicator abzuleiten.

An einem solchen Apparate, wo das Diaphragma aus 62 Lagen Seidewand bestand, bestimmte ich dann nach der Poggendorff'schen Methode in der früher (§. 15) angegebenen Weise die elektromotorische Kraft, während der Widerstand des den Multiplicator enthaltenden Zweiges 3 (Fig. 7) bedeutend geändert wurde. In der folgenden Tabelle sind diese Widerstände, welche ausser dem Diaphragmaapparate selbst in den Multiplicatorkreis, und zwar in den Zweig 3 eingeschaltet wurden, mit W' und W'' in der mit W bezeichneten Columnne angegeben.

W' ist der Widerstand eines weiten mit destillirtem Wasser gefüllten Diaphragmaapparates, von der in Fig. 2 §. 1 dargestellten Form, in welchen eine Thonplatte von 4^{mm} Dicke eingekittet war; W'' der Widerstand eines ebenfalls mit destillirtem Wasser gefüllten Glasröhrchens von 2^{mm},7 Durchmesser und 85^{mm} Länge, welches zwei mit destillirtem Wasser gefüllte Röhren eines Diaphragmaapparates von der Form (Fig. 2) verband. Eine directe Messung dieses Widerstandes W'' ergab ihn 10,26 Mal grösser als den ursprünglichen Widerstand des Multiplicatorkreises.

Die erste Columnne der folgenden Tabelle giebt die No. der Beobachtung, die zweite die Zeit der Ablesung in Stunden vom Füllen des Apparates an gerechnet, die dritte mit s überschriebene Columnne die Ablenkung der Tangentenbussole, bei welcher keine Ablenkung am Multiplicator zu bemerken war. Diesem Werthe von s ist die elektromotorische Kraft ¹⁾ des Diaphragmaapparates proportional. Unter σ steht die Ablenkung des Spiegelmultiplicators, wenn

- 1) Der Widerstand der Silberspiralen (§. 16), von deren Ende der Zweigstrom abgeleitet wurde, war derselbe wie früher, doch war die Tangentenbussole etwas anders aufgestellt worden, so dass jetzt die gesuchte elektromotorische Kraft e (§. 22) bei allen folgenden Versuchen

$$e = 0,00387929 s \cdot D$$

ist, wo s die auf der Tangentenbussole abgelesenen Scalentheile und D die elektromotorische Kraft einer Daniell'schen Kette bezeichnet.

der Diaphragmaapparat allein wirksam war, und der elektrische Strom nur die Zweige 3 und 2 (Fig. 7) durchfloss, so dafs sich aus s und σ auf den Widerstand des Multiplicatorkreises schliessen läfst. p giebt den Druck in Millimetern Quecksilber, der das Wasser durch das Seidendiaphragma hindurchpresste, m die in der Minute hindurchgeflossene Wassermenge. In der siebenten Columnne ist die Temperatur angegeben und unter s , die für Atmosphärendruck (760^{mm} Quecksilber bei 0° C.) berechneten Werthe von s , unter der Voraussetzung, dafs die elektromotorische Kraft proportional dem Drucke wächst.

No.	Zeit	s	σ	p	m	Temp.	W	s
	^h			^{mm}	^{gr}	^o		
1	0,25	171,1	67,9	1026	162,5	16,60		126,4
2	44,25	123,5	47,8	1041	101,7	14,87		90,2
3		124,0	22,8	1030			W'	91,5
4	46	145,9	46,1	1030		15,28		107,6
5		41,6	17,7	1030	100	15,79	W''	30,7
6		132,7	42,4	1030				97,9

$$2r = 24^{\text{mm}} \quad d = 9^{\text{mm}}.$$

Man sieht aus diesen Messungen, dafs die Werthe von s bei sehr grofsen Widerständen viel zu klein ausfallen, während bei mässigen Widerständen, wie in No. 3 dieselben Zahlen für die elektromotorische Kraft erhalten werden.

Es erklärt sich dies nur dadurch, dafs die Flüssigkeit im Diaphragma selbst eine Nebenschliessung bildet, so dafs nicht alle Elektrizität durch den Multiplicator strömt, und zwar wird um so weniger durch denselben fliessen, je weniger Widerstand der elektrische Strom im Diaphragma selbst im Verhältnifs zu dem Gesamtwiderstande zu überwinden hat. Man wird deshalb den Widerstand des Diaphragmas selbst sehr grofs, die Poren also so eng wie möglich zu machen haben. Ausserdem müssen der Widerstand des Multiplicatorkreises möglichst klein gemacht, und die Platinelektroden möglichst nahe an das Diaphragma gelegt werden, da hauptsächlich der Widerstand des destillirten Wassers in Betracht kommt, gegen welchen der Widerstand des Multiplicatordrahtes selbst verschwindet.

27. Es wurde deshalb das Diaphragma, wenn die angewandte Substanz es erlaubte, aus so feinem Pulver gestopft, daß die einzelnen Theilchen von dem angewandten Seidenzeuge, noch gerade zurückgehalten wurden, und statt der Platinbleche wurden Netze, die aus sehr feinem Platindraht gehäkelt waren, angewendet. Diese Netze wurden auf die gewöhnliche Weise mit concentrirter Schwefelsäure und destillirtem Wasser gereinigt, in einer reinen Alkoholflamme geglüht, und dann zwischen das Diaphragma und Glasröhren von der Form Fig. 1 gekittet, so daß ein Ende des Platindrahtes aus der Siegellackkittung hervorragte und mit dem Multiplicator verbunden werden konnte. In den Glasröhren fehlten dann die eingeschmolzenen Platindrähte. Die netzförmigen Platinelektroden befanden sich dicht an den Enden des Diaphragmas, und gestatteten dem Wasser mit Bequemlichkeit den Durchgang. Die folgenden Messungen sind, wo es nicht anders angegeben ist, alle mit diesen netzförmigen Platinelektroden angestellt, und, da die angewandte Flüssigkeit destillirtes Wasser war, so wurden auch durch das Bespülen keine die Messung störenden Ungleichartigkeiten hervorgerufen.

28. Es gelingt selten die Stromstärke des Hauptstromes und den Werth von s so zu treffen, daß am Multiplicator wirklich keine Ablenkung erfolgt, sobald man den Multiplicatorkreis schließt, indem bald die gesuchte elektromotorische Kraft des Diaphragmaapparates, bald der Zweigstrom das Uebergewicht haben wird. Es läßt sich jedoch leicht eine Correction an dem beobachteten Werthe von s anbringen, wenn man die Ablenkung γ am Multiplicator beobachtet, die positiv oder negativ gerechnet wird, je nachdem die Ablenkung im Sinne der gesuchten elektromotorischen Kraft e , oder im Sinne des Zweigstromes ist.

Bezeichnet σ die Ablenkung am Multiplicator, wenn nur die elektromotorische Kraft e wirkt und durch den Stromzweig 1 (Fig. 7) kein Strom fließt, die Kette K also geöffnet ist, so ist

$$A'\sigma = \frac{e}{w_2 + w_3} \quad \dots \quad (a),$$

wenn A' eine von der Einrichtung des Multiplicators abhängige Constante und w_2 und w_3 den Widerstand der Zweige 2 und 3 (Fig. 7) bezeichnet. Wird jetzt die Kette K geschlossen, so geben die Kirchhoff'schen Sätze die früher (§. 15) mit (5) bezeichneten Gleichungen

$$\left. \begin{aligned} i_1 w_2 + i_3 w_3 &= e \\ i_1 - i_3 &= i_2 \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (5).$$

Es ist nun

$$i_3 = A' \gamma \dots \dots \dots (b)$$

und da dieser Werth immer sehr klein ist, so wird ohne merklichen Fehler

$$i_2 = i_1 = A s \dots \dots \dots (c)$$

gesetzt werden können, wo s die an der Tangentenbussole abgelesenen Scalentheile und A eine von der Einrichtung der Tangentenbussole abhängige Constante ist.

In der Gleichung a läßt sich ferner der Werth von w_2 gegen den von w_3 vernachlässigen, so daß man erhält

$$w_3 = \frac{e}{A \sigma}$$

und diesen Werth, so wie den von i_3 und i_2 in die Gleichung 5a eingesetzt, giebt

$$A s w_2 + \frac{\gamma}{\sigma} e = e$$

oder

$$e = A w_2 \frac{\sigma}{\sigma - \gamma} s \dots \dots \dots (d).$$

$A w_2$ ist aber die Constante (in dieser Abhandlung 0,00387929 D) mit der s zu multipliciren ist, um e in Einheiten der elektromotorischen Kraft der Daniell'schen Kette ausgedrückt zu erhalten, und die in der früher (§. 22) angegebenen Weise bestimmt werden kann, so daß der beobachtete Werth von s nur mit $\frac{\sigma}{\sigma - \gamma}$ zu multipliciren ist.

Die folgenden Tabellen enthalten schon die corrigirten Werthe von s , da der Correctionsfactor wegen der kleinen Werthe von γ immer sehr nahe $= 1$ war.

In vielen Fällen genügte natürlich nicht ein Daniell'sches Element als Kette K in dem Stromzweig 1, und es wur-

den daher sehr oft mehrere Grove'sche Elemente angewandt, die, sobald man sehr starke Salpetersäure anwandte und die Flüssigkeiten in denselben täglich erneuerte, einen sehr constanten Strom gaben.

29. Die folgende Tafel giebt die Beobachtungen an einem Diaphragma aus 120 Lagen *Seidewand*, das in derselben Weise wie das in §. 26 beschriebene erhalten worden war. Die Bezeichnungen der Columnen sind dieselben wie dort.

No.	Zeit	s	σ	p	m	Temp.	s
	h			mm	gr	°	
1	0	272,1	338	1056	100	7,92	195,8
2	0,4	415,5	314,2	1061	123	7,75	297,6
3	22,4	319,0	267,2	1048	124,7	9,67	231,4
4	22,65	316,3	213,4	1044	125,3	9,63	230,2
5	23	318,0	216,1	1053	121,4	9,53	229,5
6	23,5	317,3	231,7	1040	115,3	10,01	231,9
7	71,25	293,6	223,9	1054	120	12,24	211,6
8	71,50	301,3	216,7	1055	115,3	12,08	217,0

Die Seide wurde, obwohl die Temperatur nicht hoch war, von dem Wasser angegriffen, denn das durchgeflossene Wasser zeigte einen eigenthümlichen alkalischen Geschmack. Es ist also möglich, daß die Abnahme der elektromotorischen Kraft in der Zersetzung der Seide ihren Grund hat. Man sieht aber, welchen Einfluß die Gestalt des Apparates auf die Bestimmung von s , hat, indem jetzt viel größere Werthe als in §. 26 erhalten wurden. Möglich ist es freilich, daß bei einem Diaphragma aus dichterem Seidenzeuge als dasjenige war, welches mir zu Gebote stand, noch größere Werthe erhalten werden können.

30. Man könnte nun meinen, wenn bei dem Seidendiaphragma die Werthe der elektromotorischen Kraft so von der Einrichtung des Diaphragmaapparates afficirt werden, daß auch bei den Platten aus *gebranntem Thon* mit Apparaten aus Platinnetzwerk größere Werthe von s erhalten werden würden. Bedenkt man aber, daß die Poren eines solchen Thondiaphragmas äußerst eng sind und die Hauptwiderstände ausmachen, und daß sich aus §. 13 kein Unterschied bei An-

wendung von Apparaten verschiedener Einrichtung ergeben hatte, so wird man das Unwahrscheinliche dieser Ansicht einsehen, was denn auch durch die folgenden Versuche bestätigt worden ist.

Es wurden aus derselben größeren Thonplatte 2 kleinere Scheiben von 4^{mm} Dicke geschnitten, und diese in 2 Apparate gekittet, von denen der erste netzförmige Platinelektroden, der zweite die Form (Fig. 1) hatte. Der Durchmesser des ersten Apparates war 21,6^{mm}, der des zweiten 23^{mm},4. Die folgende Tafel giebt die Beobachtungen an diesen beiden Apparaten, auf welche sich die unteren Indices der Buchstaben beziehen.

Bei den mit einem * bezeichneten Versuchen Nr. 1, 4, 6, 8, 9 wurde nur das Verhältniß der elektromotorischen Kraft beider Apparate bestimmt, nach der im §. 11 angegebenen Methode, und es bedeuten die unter σ_1 und σ_2 bei diesen Versuchen angegebenen Zahlen die in jenem Paragraphen mit s_1 und s_2 bezeichneten am Spiegelmultiplicator abgelesenen Ablenkungen. Die letzte Columne enthält dann das aus diesen Werthen nach der Gleichung 4 (§. 11) berechnete Verhältniß der elektromotorischen Kräfte beider Apparate $\frac{E_1}{E_2}$. Bei den Bestimmungen nach der Poggen-dorff'schen Methode ist dieß Verhältniß direct durch das Verhältniß $\frac{s_1}{s_2}$ gegeben.

No	Zeit	s_1	s_2	σ_1	σ_2	p	m_1	m_2	Temp.	$\frac{E_1}{E_2}$
	h					mm	gr	gr	°	
1*	0,5			85,4	11,1	1063	0,447	0,426	14,75	1,299*
2	0,75	91,2	91,2	103,0	75,1	1059	0,475		14,75	1
3	19	92,9	86,3	88,4	74,4	1070	0,452	0,412	12,80	1,076
4*	19,5			81,3	0,8	1070	0,474	0,430	13,65	1,020*
5	25,5	121,5	123,7	100,4	61,3	1069			12,64	0,982
6*	25,75			73,4	— 1,7	1069	0,416	0,396	12,64	0,977*
7	48	131,4	126,9	137,9	60,3	1071			13,05	1,039
8*	48,5			122,6	— 1,4	1073	0,377	0,376	12,60	0,977*
9*	240,5			60,5	— 5,0	4067			9,78	0,847*
10	240,75	85,4	79,1	52,5	74,6	1067	0,348	0,370	9,78	1,079

Vor den Versuchen Nr. 3, 5 und 7 war 3^b, 3^b und 6^b destillirtes Wasser durch die Diaphragmen getrieben worden,

ohne daß die Elektroden der Apparate mit einander in metallischer Verbindung standen.

Man sieht daraus, daß die elektromotorischen Kräfte beider Apparate nicht mehr von einander abweichen, als die Bestimmungen an Apparaten von genau derselben Construction. Die folgende Tafel giebt zugleich die auf Atmosphärendruck reducirten Werthe von s_1 und s_2 .

No.	s_1	s_2	σ_1	σ_2	Temp.
2	65,44	65,44	105,0	75,1	14,75
3	65,98	61,30	88,4	74,4	12,80
5	86,36	87,94	100,4	61,3	12,64
7	93,24	90,05	137,9	60,3	13,05
10	60,82	56,33	52,5	74,6	9,78

Daß bei dem Apparat 1 das größere Maximum der elektromotorischen Kraft gefunden wurde, ist Zufall, denn Nr. 5 giebt z. B. einen größeren Werth für den Apparat 2, und es ist leicht möglich, daß der letztere Apparat zu einer andern Zeit ein noch größeres Maximum als 93,24 gehabt hat.

31. Um zu sehen, ob verschiedene Sorten von gebranntem Thon verschiedene Werthe geben, wurden auch einige Beobachtungen an Platten aus Berliner Porcellanmasse gemacht, von denen die einen nur ganz schwach verglüht, die anderen einer sehr hohen Temperatur ausgesetzt gewesen waren, so daß sie aber noch dem Wasser den Durchgang verstatteten. Als Elektroden wurden Platinnetze angewandt.

Bei schwach verglühter Porcellanmasse erhielt ich folgende Zahlen:

No.	Zeit	s	σ	p	m	Temp.	s_r
	h			mm	gr	°	
1	0,25	70,3	54,5	1047	0,214	8,94	51,02
2	20	53,7	53,9	1062	0,207	8,38	38,43

$$2r = 21\text{mm},5 \quad d = 3\text{mm},740.$$

Bei der stark verglühten Porcellanmasse dagegen an einer etwas dünneren Platte

$$2r = 21\text{mm},5 \quad d = 3\text{mm},104.$$

No.	Zeit	s	σ	p	m	Temp.	s_r
	h			mm	gr	°	
1	0		26,8	1037	0,676	11	
2	23,75	71,2	50,0	1057	0,669	11,59	51,21
3	28,75	71,6	54,6	1071	0,523	9,40	50,81
4	43,5	65,8	63,2	1075	0,433	10,66	46,54

Man sieht wie die letztere Platte sich schwerer verstopft als die erstere, und auch langsamer ihre elektromotorische Kraft sinkt. Die Beobachtungen an der schwach geglühten Platte zeigen zu gleicher Zeit, daß das destillierte Wasser etwas von der Thonplatte aufgelöst haben muß, wodurch die Leitungsfähigkeit erhöht wurde, indem die Werthe von σ in beiden Beobachtungen fast denselben Werth haben, während doch in Nr. 2 die elektromotorische Kraft weit kleiner ist.

Dies tritt auch bei den Beobachtungen 3 und 4 an der anderen Platte recht deutlich hervor, wo der kleineren elektromotorischen Kraft sogar die größere Ablenkung am Multiplicator entspricht.

Man kann dann die elektromotorische Kraft wieder dadurch erhöhen, daß man längere Zeit Wasser durch den Apparat strömen läßt, welches die Salzlösung verdrängt, und das Diaphragma auswäscht.

32. Ich habe diese Erscheinungen besonders bei einem Diaphragma aus *Asbest* verfolgt, einer Substanz von sehr geringer Löslichkeit, bei der außerdem wegen der weiteren Poren des Diaphragmas das durchströmende Wasser leichter die Salzlösung entfernte. Der angewandte Asbest war mehrfach mit destillirtem Wasser ausgekocht und ausgewaschen worden, um alle löslichen Theile zu entfernen. Die festen Theile, bei denen die Fasern noch aneinander hafteten, wurden herausgesucht und in einem reinen Platiniegel über einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge geglüht. Nach dem Erkalten wurden sie mit starker weißer Nähseide zu einem conischen Bündel von etwa 72^{mm} Länge und 17^{mm} Durchmesser zusammengeschürzt, welches mit Siegellack in

eine
röhr
trat
es a
so a
The

No.

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12

Steh
elek
die
sofo
ben
komm
Aus
gebr
;
still
sind
pfli
gen
frisc
von
1)
so
Po

eine weitere Glasröhre und dann zwischen 2 Diaphragma-
röhren von der Form (Fig. 2) gekittet wurde. Das Wasser
trat an der breiteren Basis in das Asbestbündel ein, drückte
es also noch fester in die Siegellackkittung und verengerte
so allmählich die Poren. Die folgende Tafel giebt einen
Theil der Beobachtungen an diesem Diaphragma.

No.	Zeit	s	σ	p	m	Temp.	s_r
	h			mm	gr	°	
1	0	116,2	49,9 ¹⁾	2028	13,43	20,58	43,70
2	15,25	126	57,2 ¹⁾	2031	14,13	21,70	47,31
3	47,5	124	297,1	2027	13,24	23,41	46,68
4	48	124,6	265,8	2029	13,57	23,65	46,86
5	107,5	119,3	350,0	2031	12,69	25,72	44,92
6	108,25	119,9	242,8	2023	12,52	25,66	45,24
7	152,25	117,5	222,1	2025	12,62	24,00	44,27
8	152,50	126,3	195,7	2023	12,19	23,95	47,64
9	153,75	134,4	197,7	2040	11,52	24,10	50,27
10	175	132,8	225,1	2031	10,83	21,10	49,69
11	176	152,2	179,9	2024	10,54	21,12	57,15
12	1090	54,2	121	1069	3,19	15,48	38,53

Man sieht daraus deutlich, wie immer durch längeres
Stehen die Leitungsfähigkeit der Flüssigkeit zu- und die
elektromotorische Kraft des Apparates abnimmt, und wie
die letztere durch das Durchströmen des destillirten Wassers
sofort erhöht wird. Als der Apparat über einen Monat un-
benutzt gestanden hatte (zwischen Beobachtung 11 und 12)
konnte jedoch die elektromotorische Kraft nicht wieder durch
Auswaschen des Diaphragmas auf ihren früheren Werth
gebracht werden.

33. Die elektrischen Ströme welche auftreten, wenn de-
stillirtes Wasser durch thierische Membranen gepresst wird,
sind außerordentlich schwach und können nur mit sehr em-
pfindlichen Multiplicatoren beobachtet werden. Die fol-
gende Tabelle giebt die Beobachtungen an einem Stücke
frischer *Harnblase vom Schwein*, die zwischen zwei Röhren
von der Form (Fig. 1) gekittet worden war.

1) Bei diesen beiden Beobachtungen hatte der Multiplicator eine Neben-
schliessung.

No.	Zeit	$2r = 24^{\text{mm}}$		$d = 2,5^{\text{mm}}$		Temp.	s_r
		s	σ	p	m		
1	^h 0,5	10,5	12,7	^{mm} 2038	^{gr} 2,018	^o 23,75	3,931
2	33	10,1	36,4	2027	0,959	23,7	3,802
3	53	8,4	38,3	2008	1,922	21,7	3,190

Bei dem Versuche Nr. 3 war schon durch den Geruch die beginnende Fäulniß der Membran zu erkennen.

34. Von derselben Ordnung, wie bei thierischen Membranen, ist die elektromotorische Kraft bei Diaphragmen aus Elfenbein, wenn auch hier wegen des geringeren Leitungswiderstandes die elektrischen Ströme leichter zu beobachten sind. Eine genaue Bestimmung derselben war aber deshalb nicht ausführbar, weil das destillierte Wasser das Elfenbein, welches in Form von Sägespänen in ein an den Enden mit Seidenplatten verschlossenes Glasrohr fest eingedrückt war, angriff und auflöste. In der durchgeflossenen Flüssigkeit, die eine bräunliche Färbung und einen süßlichen Geruch und Geschmack zeigte, ließen sich Kalksalze nachweisen, so daß vielleicht auch diesem Umstande die geringe elektromotorische Kraft zugeschrieben werden muß. Das Diaphragma von 23^{mm} Durchmesser und 34^{mm} Länge wurde zwischen 2 Glasröhren von der Form Fig. 2 gekittet, und wenn auch die Platinelektroden nicht direct von der Flüssigkeit bespült wurden, so traten doch stets so große Ungleichartigkeiten auf, daß die Zahlen der folgenden Tafel nur als Annäherungen zu betrachten sind.

No.	Zeit	s	σ	p	m	Temp.	s_r
1	^h 0	10,94	48,5	^{mm} 1050	^{gr} 66,4	^o 16,7	7,92
2	0,25	11,04	41,5	1049	62	16,56	8,00

Ich bemerke hierbei, daß diese Messungen im Sommer angestellt wurden, wo das feuchte Sägemehl des Elfenbeins leicht in Fäulniß übergeht. Ein halbes Jahr früher hatte ich mit Diaphragmen von frischem Sägemehl viel bedeutendere Ablenkungen am Multiplikator erhalten. Auch aus Faraday's Untersuchungen scheint hervorzugehen, daß

sich nicht alles Elfenbein gleich verhält, indem eine Elfenbeinröhre durch längeren Gebrauch die Eigenschaft erlangte, den durch sie vom Dampf hindurchgetriebenen Wassertheilchen die Fähigkeit zu nehmen, feste Körper zu elektrisiren, welche in den Dampfstrahl gehalten wurden ¹⁾.

35. Während diese organischen Stoffe nur schwache elektromotorische Kraft zeigen, ist dieselbe bei *Schellack* so groß, daß die Tangentenbussole nicht mehr ausreichte, um die zur Compensation erforderlichen Stromintensitäten beobachten zu können. Ich brachte deshalb an derselben eine Nebenschließung aus dickem mit Seide besponnenen Kupferdraht an. Eine Bestimmung mit der Wheatstone'schen Brücke ergab den Widerstand der Tangentenbussole nebst Zuleitungsdrähten 6,574 Mal größer als den der Nebenschließung, so daß die zur Compensation der elektromotorischen Kraft des Diaphragmaapparates verwandten Ströme 7,574 Mal größer waren als die Ablesung an der Tangentenbussole ergab.

Die Columnen *s* der folgenden Tabelle giebt die abgelesenen Scalentheile; unter *s*, stehen dann die mit 7,574 multiplicirten und auf Atmosphärendruck reducirten Werthe von *s*.

Das Diaphragma wurde in der Weise hergestellt, daß Schellack der besten Sorte, wie er im Handel vorkommt, in einem neuen Porcellanmörser gepulvert, und durch seidene Müllergaze gebeutelt wurde, so daß ein höchst feines Pulver entstand, welches in eine Glasröhre von 22,5^{mm} Durchmesser und 34,8^{mm} Länge möglichst fest eingepreßt wurde. Zwei über die Enden dieser Glasröhre gespannte Stücken Seidewand verhinderten das Fortführen des Schellackpulvers. Das ganze Diaphragma wurde dann in der früher §. 27 beschriebenen Weise zwischen zwei Glasröhren mit netzförmigen Elektroden eingekittet.

1) Faraday, *exper. research*, T. II, §. 2144.

No.	Zeit	<i>s</i>	<i>σ</i>	<i>p</i>	<i>m</i>	Temp.	<i>s</i> ₁
	^h			^{mm}	^{gr}	^o	
1	0	56,8	102,6	1060	31,77	11,93	308,4
2	0,5	119,1	94,3	1046	31,33	11,89	655,4
3	0,75	112,6	93,6	1051	30	11,83	616,7
4	1	120	93,1	1049	29,2	11,83	658,2
5	25	128,6	90,8	1055	27,83	11,26	701,6
6	70	146,4	144,3	1051	21,87	11,03	801,8
7	71	150,8	145,3	1063	21,56	10,64	816,6
8	74	157,1	131,0	1063	14,69	10,24	850,7
9	122	70,3	150,8	1069	15,63	9,78	378,5
10	123	141,3	113,8	1044	15,08	8,98	779,1
11	167	130,3	97,5	994	13,26	9,57	754,6
12	168	140,9	99,5	1081	12,61	9,00	750,3

Vor der Beobachtung Nr. 6 war 6^h lang destillirtes Wasser durch den Apparat geflossen, ohne daß die Platinetze in metallischer Verbindung standen; ebenso vor den Beobachtungen No. 2, 8, 11, jedoch hier kürzere Zeit.

Durch längeres Stehen scheint auch hier das Schellackpulver vom destillirten Wasser angegriffen zu werden, da mit der Wasserströmung kleine Luftblasen aus dem Diaphragma hervordrangen. Im allgemeinen giebt jedoch ein Diaphragma aus dieser Substanz die constantesten Zahlen für die Gröfse der elektromotorischen Kraft.

36. In derselben Weise wie Schellackpulver wurde gewöhnlicher *Quarzsand* zwischen Seidenplatten in einer Glasröhre von 23,8^{mm} Durchmesser und 38,3^{mm} Länge als Diaphragma benutzt. Es war gewöhnlicher Sand, wie er in den Haushaltungen benutzt wird, der, um alle löslichen Stoffe und besonders darin enthaltenes Eisen zu entfernen, 6 Wochen lang mit heißem Königswasser behandelt und dann sorgfältig mit destillirtem Wasser ausgewaschen worden war. Das Eisen war jedoch nicht ganz entfernt worden, denn es waren in der Masse noch zahlreiche schwarze Pünktchen vorhanden, die auch nicht verschwanden, wenn der Sand in einem Platintiegel über einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge längere Zeit heftig geglüht wurde, um die letzten Spuren Säure zu verjagen.

Die folgende Tafel giebt die Beobachtungen, wobei die

Tangentenbussole wieder mit der Nebenschließung versehen war.

No.	Zeit	s	σ	p	m	Temp.	s
	h			mm	gr	°	
1	24	257,1	171,6	1036	284,5	10,36	1428,9
2	24,5	269,9	183,0	1037	275	11,05	1498,8
3	25,25	262,0	182,8	1038	273,6	10,74	1452,9
4	25,75	261,0	185,6	1029	270,1	11	1460,3
5	26	270,5	195,6	1033	273,5	11,48	1507,9
6	48,5	283	180,2	1022	256	10,91	1577,6
7	49,5	287,7	181,7	1035	250	10,26	1599,5
8	50,25	276,2	190,3	1033	290,9	10,89	1539,6
9	50,5	286,8	186,2	1038	236	10,76	1590,5
10	408,5	202,0	153,1	1047	210,2	10,44	1110,6
11	409	199,1	157,0	1046	201,8	10,44	1095,6

37. Die größten elektromotorischen Kräfte geben jedoch Diaphragmen, welche in derselben Weise wie die aus Schellack, aus pulverisirtem Schwefel bereitet werden. Ich habe mehrfach, aber vergeblich, versucht mit solchen Diaphragmen constante Resultate zu erhalten, und besonders scheint es unmöglich bei Anwendung von Schwefelblumen die letzten Spuren Schwefelsäure zu entfernen, die immer in denselben enthalten sind. Ja es scheint sogar, als ob bei Anwendung von gewöhnlichem pulverisirten Schwefel derselbe oxydirt wurde, entweder durch den Sauerstoff der vom Wasser absorbirten Luft oder den durch die elektrochemische Zersetzung freigewordenen Sauerstoff, da ja immer ein Theil des elektrischen Stromes sich schon im Diaphragma selbst ausgleicht. Möglich ist es freilich auch, daß die verschiedenen allotropischen Zustände des Schwefels verschiedene Werthe geben, da in den Schwefelblumen nach Weber¹⁾ die in Schwefelkohlenstoff unlösliche Modification des Schwefels enthalten ist.

Es wurde daher gewöhnlicher Stangenschwefel mehrere Tage hindurch einer Temperatur von über 100° ausgesetzt, um sicher zu seyn, daß aller Schwefel in Schwefelkohlenstoff löslich war. Der im Porcellanmörser gepulverte Schwefel wurde dann durch die feinste seidene Müllergaze gebeut-

1) Pogg, Ann. Bd. C, S. 130.

telt und auf die gewöhnliche Weise in eine Glasröhre zwischen Seide gebracht.

Die folgende Tafel giebt die Beobachtungen an einem solchen Diaphragma von 21^{mm} Durchmesser und 36,3^{mm} Dicke und netzförmigen Platinelektroden. Man muß jedoch die Vorsicht gebrauchen, daß das Schwefelpulver beim Einkitten nicht schmilzt, was nicht leicht zu erreichen ist, wenn der Apparat doch den starken Druck ertragen soll, weil sich sonst schweflige Säure und Schwefelsäure bilden, wodurch die elektromotorische Kraft bedeutend verringert wird. Die letzten Spuren Säure können auch nicht entfernt werden, wenn man noch so lange destillirtes Wasser durch den Apparat hindurchpreßt.

Vor der Beobachtung 5 war 1^h lang Wasser durch den ungeschlossenen Apparat geflossen.

No.	Zeit	<i>s</i>	σ	<i>p</i>	<i>m</i>	Temp.	<i>s</i> _r
1	0 ^h	195,1	188,1	^{mm} 1062	^{gr} 25,89	^o 11,26	1057,5
2	0,5	335	188,2	1060	23,20	11,38	1819,2
3	0,75	282,6	206,7	1060	23,20	11,38	1534,7
4	1,25	316,2	200,7	1061	23,00	11,65	1715,5
5	3,25	466,0	193,0	1065	24,29	11,42	2518,7
6	22,25	399,9	182,9	1038	20,21	9,36	2217,5
7	24,25	408,7	187,0	1046	19,41	11,46	2249,1

Die folgenden Beobachtungen an demselben Diaphragma-apparate wurden in der Weise angestellt, daß die elektromotorische Kraft *E*, mit einer Hydrokette aus 7 (oder in Beobachtung No. 11 aus 6) Grove'schen Elementen nach der §. 11 angegebenen Methode verglichen wurde. Unter *s*, und *s*_r stehen die an jener Stelle mit diesen Buchstaben bezeichneten Ablenkungen des Spiegelmultiplikators, unter *G* die darnach berechneten elektromotorischen Kräfte des Diaphragmaapparates in Einheiten der elektromotorischen Kraft *G* eines Grove'schen Bechers. Die letzte Columnne *s*, giebt die Werthe der elektromotorischen Kraft berechnet in Scalentheilen der Tangentenbussole für Atmosphärendruck, wenn man, wie mehrere directe Bestimmungen ergaben, $G=405,23$ Scalentheilen an der Tangentenbussole ohne Nebenschlie-

fsung setzt, so dafs also die Werthe von s , in allen Tabellen vergleichbar sind.

No.	Zeit	s_i	s_{ii}	σ	p	m	Temp.	G	s_r
	^h				^{mm}	^{gr}	^o		
8	216,25	282,7	— 6,2	128,3	1058	16,90	10,3	6,547	1906
9	216,75	306,7	—105,2		1050			3,425	1004
10	314	321,2	—118,4		1062	14,29	11,73	3,228	936
11	314,75	243,8	— 38,0	110,9	1069	12,50	11,48	4,373	1259

Zwischen der Beobachtung 8 und 9 war der Wasserkessel des Druckapparates mit frischem destillirten Wasser gefüllt worden, während in der Stube Dämpfe von salpetriger Säure (von der Grove'schen Kette herrührend) verbreitet waren. Das destillirte Wasser war etwa 10 Minuten mit dieser Atmosphäre in einem offenen Becherglase in Berührung gewesen, und hatte in dieser Zeit doch soviel Säure aufgenommen, dafs dadurch die elektromotorische Kraft des Diaphragmaapparates fast bis auf die Hälfte gesunken war. Das Schwefelpulver hält dann die Säure mit solcher Kraft zurück, dafs auch durch tagelanges Durchströmen von destillirtem Wasser dieselbe nicht entfernt werden kann und die elektromotorische Kraft nicht mehr ihre frühere Gröfse erreicht. Wegen dieser ungeheuren Empfindlichkeit der Apparate, die die ganze Untersuchung sehr erschwert, ist es auch bei der gröfsten Sorgfalt und Reinlichkeit nicht möglich, jede Möglichkeit einer Verunreinigung auszuschliessen, und es schien sogar das destillirte Wasser in verschiedenen Ballons derselben Fabrik verschiedene Werthe zu geben, obwohl sich nicht die geringste Spur eines Rückstandes beim Verdampfen einer gröfseren Wassermenge in einer Platinschaale zeigte.

Die Beobachtungen an Schwefelblumen ergaben im Gegensatz zu allen anderen Substanzen sofort nach dem Füllen des Apparates mit destillirtem Wasser die höchsten Werthe für s_r , welche zuerst schnell, dann langsam abnahmen, so dafs sich Wochen hindurch diese Abnahme verfolgen läfst. So fiel bei einem Apparate in einer halben Stunde der Werth von s_r von 1294 auf 1090, betrug nach 24 Stunden

850, und war nach 3 Tagen auf 739 gefallen, während sich die in der Minute bei 1000^{mm} Druck durchgeflossene Wassermenge von 220^{gr} um die Hälfte vermindert hatte.

38. Stellt man die bei destillirtem Wasser und den verschiedenen Substanzen als Diaphragma erhaltenen größten Werthe von s zusammen und vergleicht sie mit der elektromotorischen Kraft eines Daniell'schen Elementes, so ergibt sich folgendes Resultat.

No.	Namen	s	D
1	Schwefel	2518,7	977,07
2	Quarzsand	1599,5	620,49
3	Schellack	850,7	330,01
4	Seide	297,5	115,45
5	Daniell'sche Elem.	257,8	100,00
6	Gebrannter Thon	93,2	36,15
7	Asbest	57,1	22,15
8	Porcellanmasse	51,1	19,86
9	Elfenbein	8,0	3,10
10	Thierische Blase	3,9	1,51

Die letzte Columne unter D enthält die elektromotorische Kraft der verschiedenen Apparate bei Atmosphärendruck, wenn die einer Daniell'schen Kette = 100 gesetzt wird.

Wenn nun auch die Zahlen von der Construction der Apparate abhängen, und nicht auf große Genauigkeit Anspruch machen können, so ist doch immerhin die Ordnung der verschiedenen Substanzen daraus zu erschen, so wie die außerordentlich großen elektromotorischen Kräfte, die bei Atmosphärendruck in demselben auftreten, so daß es nur dem großen Widerstande des destillirten Wassers zugeschrieben werden kann, daß die auftretenden Ströme so schwache Intensität haben. Auffallend erscheint besonders die hohe Stellung des Quarzes, wo noch dazu wegen der Grobkörnigkeit des angewandten Sandes die erhaltenen Zahlen klein ausgefallen sind.

Dabei möchte ich auch noch darauf aufmerksam machen, daß von chemischen Verschiedenheiten der Flüssigkeit innerhalb und außerhalb des Diaphragmas die auftretenden elek-

trischen Ströme nicht wohl herrühren können, da durch einfachen Contact niemals elektromotorische Kräfte, die das Zehnfache einer Daniell'schen Kette übersteigen, erzeugt werden können.

39. Beweist schon die Polarisation der Platinelektroden, daß die elektrischen Ströme der Diaphragmaapparate chemische Zersetzungen hervorbringen, so habe ich doch auch Jodkalium zu zersetzen versucht. Es gelingt dieß leicht, indem man 2 Platinspitzen in bekannter Weise auf befeuchtetes Jodkaliumpapier setzt; nach kurzer Zeit erscheint dann unter der mit der Thalplatte des Diaphragmaapparates in Verbindung stehenden Spitze ein brauner Jodfleck. Bei Umkehr des Stromes verschwindet er und erscheint unter der anderen Platinspitze. Ich habe als Diaphragma hierbei Schwefel und Quarz angewendet.

40. Bei der großen elektromotorischen Kraft der verschiedenen Apparate läßt sich nun auch mit Leichtigkeit freie Elektrizität nachweisen, entweder an einem Säulenelektroskope oder an einem gewöhnlichen Goldblattelektroskope mit Hülfe des Condensators. Die Thalelektrode des Diaphragmaapparates zeigte immer freie positive, die Bergelektrode freie negative Elektrizität. Ich habe diese freie Elektrizität bei destillirtem Wasser und Diaphragmen aus Schwefel, Quarz, Schellack, Seide und Asbest mit Sicherheit nachweisen können.

Die eine Elektrode des Diaphragmaapparates wurde dabei zur Erde abgeleitet, oder es wurde mit der einen Elektrode die obere, mit der anderen die untere Condensatorplatte verbunden.

Der Ausschlag der Goldblättchen war derselbe, mochte die Berührung momentan gewesen seyn, oder längere Zeit gedauert haben. Die Spannung der freien Elektrizität bei einem Apparate mit Schwefeldiaphragma, der bei einem Drucke von 1050^{mm} eine elektromotorische Kraft von 7 Grove'schen Elemente hatte, wurde mittelst desselben Condensators mit derjenigen der freien Elektrizität der Pole dieser Grove'schen Säule verglichen, und gleich dieser gefunden.

41. Ich habe ferner vielfach versucht die elektromotorische Kraft bei anderen Flüssigkeiten, als bei destillirtem Wasser zu bestimmen, ohne jedoch dabei zu constanten Resultaten gekommen zu seyn.

Im Allgemeinen läßt sich nur sagen, daß Zusatz von Alkohol zum destillirten Wasser die elektromotorische Kraft erhöht, Zusatz von Säuren oder Salzlösungen dieselbe schwächt. Dabei dürfte es schwer zu entscheiden seyn, ob dabei die erhaltenen Werthe durch die geringere oder größere Leitungsfähigkeit der Flüssigkeit für Elektricität bedingt werden, indem im ersteren Falle ein kleinerer, im letzteren ein größerer Theil des elektrischen Stromes sich im Diaphragma selbst durch Nebenschließung ausgleichen wird, worauf ich schon im Anfange dieses Aufsatzes aufmerksam gemacht habe.

Die Concentration der Flüssigkeit ist dabei innerhalb des Diaphragmas eine ganz andere als außerhalb, die Leitungsfähigkeit derselben für Elektricität ist dadurch unbekannt, und es ergaben daher die Versuche auch durchaus keine Gesetzmäßigkeit.

Einige Zahlenangaben mögen dies erläutern.

Es wurde durch einen Apparat mit Diaphragma aus stark verglühter Porcellanmasse und netzförmigen Platinelektroden destillirtes Wasser geprefst, und dann Lösungen von Kochsalz, die in der folgenden Tafel mit *ABC* bezeichnet sind und beziehlich

$0,00025^{\text{gr}}$, $0,0005^{\text{gr}}$, $0,005^{\text{gr}}$

NaCl in 1^{er} Flüssigkeit enthielten. Die Beobachtungen ergaben, wenn die elektromotorische Kraft nach der Pogendorff'schen Methode bestimmt wurde:

$$d = 3\text{mm},19 \quad 2r = 21\text{mm}.$$

No.	Zeit	s	σ	p	m	Temp.	s_r
-----	------	-----	----------	-----	-----	-------	-------

Destillirtes Wasser.

1	^h 56,5	95,3	76,7	^{mm} 1052	^{gr} 0,505	10,32	68,85
---	-------------------	------	------	--------------------	---------------------	-------	-------

Na Cl = Lösung A.

2	81,5	15,6	9,2	1077	0,573	10,60	11,01
---	------	------	-----	------	-------	-------	-------

Na Cl = Lösung B.

3	83,5	10,8	6,7	1074	0,560	10,85	7,64
---	------	------	-----	------	-------	-------	------

Na Cl = Lösung C.

4	85,5	5,7	4,0	1067	0,561	11,18	4,06
---	------	-----	-----	------	-------	-------	------

Schon bei der Lösung C wurden jedoch die Elektroden so ungleichartig, dafs es nicht möglich war, Lösungen von gröfserer Concentration anzuwenden.

Andere Versuche mit Kochsalzlösungen ergaben ganz ähnliche Zahlenwerthe.

42. Wurde durch einen Apparat von derselben Construction wie der eben erwähnte destillirtes Wasser und dann ein Gemisch von Alkohol und Wasser geprefst, so ergaben die Beobachtungen:

$$d = 3\text{mm},40 \quad 2r = 21\text{mm},5.$$

No.	Zeit	s	σ	p	m	Temp.	s_r
-----	------	-----	----------	-----	-----	-------	-------

Destillirtes Wasser.

1	^h 21	71,7	59,9	^{mm} 1074	^{gr} 0,423	7,6	50,72
---	-----------------	------	------	--------------------	---------------------	-----	-------

Alkohol-Wasser. Spec. Gew. = 0,9694.

2	23	76,5	67,5	1051	0,206	7,6	55,30
3	23,5	78,3	65,3	1076	0,249	7,6	55,29
4	24	74,3	64,5	1061	0,237		53,25

Alkohol-Wasser. Spec. Gew. = 0,9497.

5	25,25	78,7	77,0	1072	0,214	9,25	55,8
6	25,75	78,2	67,5	1054	0,210	9,32	56,36
7	26,25	78,7	78,6	1071		8,90	55,8

Versuche nach der Fechner'schen Methode (§. 11), wo die elektromotorischen Kräfte zweier Apparate mit Thondia-phragma verglichen wurden, deren einer destillirtes Wasser, deren anderer ein Gemisch von Wasser und Alkohol enthielt, ergaben ebenfalls, daß die elektromotorische Kraft durch Zusatz von Alkohol zum Wasser vergrößert wurde.

43. Während durch Zusatz von NaCl zum destillirten Wasser die Menge der durch die Thonwand gegangenen Flüssigkeit vergrößert zu werden scheint, wird sie durch Zusatz von Alkohol entschieden verringert, und zwar, wie die Zahlen der vorstehenden Tabelle zeigen, bedeutend verringert. Dabei tritt der merkwürdige Umstand ein, daß die durchgegangene Flüssigkeit eine andere Concentration als die ursprüngliche hat, und mehr Alkohol enthält.

Es mag hier eine Beobachtungsreihe folgen, wo die spec. Gewichte mittelst eines Alexander'schen Hydrometers (Pogg. Ann. Bd. LXX, S. 137) bestimmt wurden. Mit destillirtem Wasser verdünnter Alkohol wurde in einen neuen mit destillirtem Wasser befeuchteten Cylinder aus gebranntem Thon gefüllt, in welchen eine Glasglocke gekittet war. Die Luft in der Glasglocke wurde mittelst einer Druckpumpe comprimirt, die an den Wänden des Cylinders ablaufende Flüssigkeit in einem Becherglas aufgefangen und das spec. Gewicht sofort bestimmt.

Der angewandte Alkohol hatte ein spec. Gew. = 0,96604, die durchgegangenen Flüssigkeitsportionen der Reihe nach

1.	0,97205
2.	0,96695
3.	0,96505
4.	0,96500
5.	0,96518
6.	0,94421

während die im Thoncylinder zurückgebliebene Flüssigkeit das spec. Gew. 0,96988 zeigte.

Diese Beobachtungen stimmen ganz mit denen von Waggenmann¹⁾, der fand, daß wenn man mit Wasser ver-

1) Pogg. Ann. Bd. XXIV, S. 600.

dünnten Kartoffelbranntwein durch Quarzsand filtrirt, zuerst reines Wasser abfließt, dann Wasser mit Weingeist, seines Fuselöls beraubt, und schließlich das unveränderte Gemisch. Ebenso ist nach demselben Beobachter die durchgelaufene Flüssigkeit fast aller Säure beraubt, wenn man Essig durch Quarzsand filtrirt.

Indem also die porösen Körper die einzelnen Säure- oder Salztheilchen zurückhalten, wird die Flüssigkeit in den Poren derselben eine ganz andere Concentration und Zusammensetzung haben, als außerhalb; die Wände der Poren werden mit einer dünnen Schicht einer concentrirten Lösung bekleidet seyn, und die Flüssigkeit wird nicht mehr durch Röhren von der Substanz des angewandten Körpers, sondern von der Natur ihrer eigenen Bestandtheile fließen. Dabei wird, wenn das Wasser auch nur wenig Salztheilchen enthält, diese Aenderung der Wandung doch sehr merklich werden, sobald die Flüssigkeit lange genug durch das Diaphragma hindurchströmt. Möglich ist es also auch, daß hierin der Grund der Abnahme der elektromotorischen Kraft der Diaphragmaapparate liegt, sowie die Verschiedenheit der durchgegangenen Flüssigkeitsmengen, indem sich die Reibung an den Wänden der capillaren Röhren des Diaphragmas ändert.

Der Thon scheint ebenfalls auf Wasser eine größere Anziehungskraft auszuüben wie auf den Alkohol, indem er das Wasser aus der durchströmenden Flüssigkeit mit großer Begierde aufsaugt, und eine concentrirtere Alkohollösung erzeugt.

Der ganze Vorgang wird aber durch diese Verhältnisse so complicirt, daß man eigentlich in vollkommener Unkenntnis über die Bedingungen bleibt, unter denen die Flüssigkeiten durch die poröse Wand hindurchgehen, und eine weitere Verfolgung dieses Gegenstandes zunächst ganz andere Dinge festzustellen hat, als die Größe der dabei auftretenden elektromotorischen Kräfte.

44. Ich übergehe deshalb auch hier die anderen Beobachtungen über den Einfluß, den der Zusatz fremder Stoffe

zum destillirten Wasser auf die GröÙe der elektromotorischen Kraft ausübt, und will nur noch eine Beobachtungsreihe auführen, wo die Platte aus stark verglühter Porcellanmasse mit Terpenthinöl getränkt war, ehe destillirtes Wasser durch dieselbe hindurchgepreßt wurde. Es scheint dieß in sofern von Interesse zu seyn, als Faraday (vergl. §. 24) gefunden hat, daÙ bei Reibung von Wassertheilchen, die Terpenthin enthalten, gegen feste Körper, diese letzteren positiv elektrisch werden, also die entgegengesetzte Elektrizität annehmen, als wenn man reines Wasser anwendet.

Die folgende Tafel giebt die Beobachtungen

$$d = 3,172\text{mm} \quad 2r = 21\text{mm.}$$

No.	Zeit	s	σ	p	m	Temp.	s_r
	h			mm	gr	°	
1	0,5	25,2	46,4	1078	0,244	11,05	17,8
2	0,6	40,7	34,8	1078			28,7
3	1	39,9	39,9	1070	0,262	10,83	28,3
4	3	46,3	43,8	1080	0,229	9,9	32,6
5	5	40,6	47,5	1073	0,256	10,03	28,8
6	21,5	50,12	51,6	1065	0,220	7,94	35,8
	21	71,7	59,9	1074	0,423	7,6	50,72

Die letzte Zeile enthält der Vergleichung wegen die Beobachtungen an einem ganz ähnlichen Apparate aus No. 1 der Tabelle in §. 42, wo das Diaphragma aus Porcellanmasse nicht mit Terpenthinöl getränkt worden war, ebenfalls 21^h nach Füllung des Apparates.

Wegen der Verstopfung der Poren des Diaphragmas mit Terpenthinöl ist die durchgegangene Flüssigkeitsmenge geringer, die elektromotorische Kraft ist jedoch kleiner aber von derselben Richtung wie bei destillirtem Wasser. Der Widerstand des Apparates ist nichts desto weniger kleiner, als der des Apparates in §. 42, wie eine Vergleichung der Werthe von σ , sowie der elektromotorischen Kräfte ergibt, und es wäre daher wohl möglich, daÙ ein geringer Gehalt an Ameisensäure der Grund dieser Verringerung der elektromotorischen Kraft durch Zusatz von Terpenthinöl ist, indem das letztere fast immer Spuren dieser Säure enthält ¹⁾,

1) Löwig, Chemie der organischen Verbindungen, Bd. II, S. 993.

und schon sehr geringe Mengen Säure hinreichen die elektromotorische Kraft zu verkleinern. Ist diese Erklärung richtig, so würde das Terpenthinöl sich so gut wie indifferent gegen die Elektrizitätserregung bei dem Durchströmen des destillirten Wassers verhalten.

45. Es würde aus diesen Erscheinungen folgen, wie ich schon an einem anderen Orte ¹⁾ bemerkt habe, daß ein galvanischer Strom, der Flüssigkeit durch eine poröse Thonwand hindurchführt, sich verstärken muß.

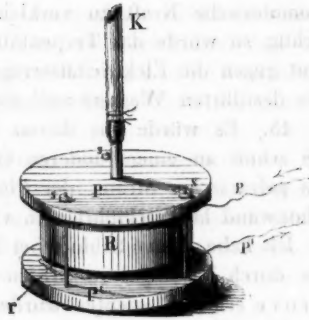
Ich habe diesen Schluß bei Thon und destillirtem Wasser durch Versuche zu prüfen gesucht. Der Strom eines Grove'schen Elementes wurde durch einen Apparat von der Fig. I. angegebenen Form, und den Spiegelmultiplicator geleitet; die Empfindlichkeit des letzteren wurde durch eine Nebenschließung so regulirt, daß die Ablenkung etwa 400 Scalentheile betrug. Mittelst eines Korkes oder eines Ventils (Fig. 9 Taf. I) konnte das Durchströmen verhindert werden. Ich beobachtete dann eine Zunahme oder Abnahme der Stromintensität von 0,5 bis 1 Scalentheil, wenn die Flüssigkeitsströmung begann oder aufhörte, doch halte ich diese Versuche nicht für vollständig beweisend, da die Polarisation der Platinelektroden ein fortwährendes Schwanken der Stromintensität bedingt, welches durch zufällige Erschütterungen noch erhöht wird. Es möchte aus diesem Grunde unmöglich seyn, diese Frage durch den Versuch mit Sicherheit zu entscheiden.

46. Ich habe schließlic noch versucht mit Benutzung der hiesigen Wasserleitung einen elektrischen Strom herzustellen, da die großen elektromotorischen Kräfte hoffen ließen, Ströme von praktischer Anwendbarkeit zu erhalten. Umstehende Figur stellt den benutzten Apparat im Sechstel der natürlichen Gröfse dar.

Ein Ring *R* von 100^{mm} lichtigem Durchmesser, 40^{mm} Höhe und 20^{mm} Wanddicke aus unglasirter, jedoch gaar gebrannter Porcellanmasse ist oben durch 2 Platten *P* und *P'* aus demselben Stoffe verschlossen, welche durch 2 wurstförmige

1) Monatsberichte der Berl. Academie, 28. Oct. 1858.

Kautschuckringe r von dem Porcellanringe R getrennt sind. Die Kautschuckringe r liegen in 2 halbkreisförmig in den Porcellanring R eingedrehten Ausschnitten. Die Platten P und P' werden durch 3 eiserne Schrauben s und messingne Schraubenmuttern mit untergelegten Lederplatten zusammengepresst. Die



Platte P' ist siebförmig durchlöchert, während P nur in der Mitte eine grössere Oeffnung hat, in welche ein Messingrohr eingekittet ist. Der Ring R wird mit Schwefelblumen gefüllt, während 2 Stücke Seidewand, die die Kautschuckringe von den Platten P und P' trennen, das Fortführen der porösen Substanz verhindern, und zu gleicher Zeit dieselbe von aus Platindrabt gehäkelten Elektroden trennen. Zwei dünne Platindrähte p und p' gehen zwischen den Porcellanplatten und den Kautschuckringen von diesen Elektroden nach außen und leiten den elektrischen Strom zum Multiplikator.

An dem Messingrohre der oberen Platte befindet sich ein Schlauch K aus Kautschuck und Hanf, der vor den Hahn der Wasserleitung geschraubt werden kann, durch welchen das Wasser in das Messingrohr gelangt, und durch die Poren der Bergelektrode in das Schwefeldiaphragma eintritt, um durch die Löcher der Thalelektrode und der Platte P' abzufließen.

Hr. W. Siemens gestattete mir gütigst die Versuche in seiner Fabrik auszuführen, wo zugleich der Druck, unter dem das Wasser bei dem Eintritt in den Apparat stand, und die durchgeflossene Wassermenge bestimmt werden konnten.

Es zeigten sich nun bei einem Drucke von etwa $2\frac{1}{2}$ Atmosphären und einem stündlichen Verbrauche von 5 Cubikfuss Wasser nur schwache elektrische Ströme, so dass an eine praktische Anwendung derselben gar nicht zu den-

ken
sers
etwa
bleib
in B
I
auf
dure
Die
Was
weis
bind
I
hielt
ben
B

D
Ver
(den
gleic
stim
wer
and
wel
den
sati

1)
J
S
P

ken ist. Der Grund liegt wohl in dem Salzgehalt des Wassers der hiesigen Wasserleitung und darin, daß es immer etwas Eisenrost aus der Röhrenleitung enthält. Möglich bleibt es also immerhin, daß reineres Wasser, wie es z. B. in Berggegenden vorkommt, günstigere Resultate giebt.

Die Polarisation brachte dabei die Ablenkung sehr bald auf 0° , und wird sich auch wohl durch Vermehrung der durchgeflossenen Wassermengen nicht vermindern lassen. Die Stromstärke war nicht merklich geändert, nachdem das Wasser 4 Tage lang durch den Apparat geflossen war, theilweise ohne daß die Platinelektroden in metallischer Verbindung gewesen waren.

Ein Apparat, der statt Schwefelblumen Quarzsand enthielt, gab noch schwächere Ströme und im übrigen dieselben Resultate.

Berlin, den 18. April 1860.

IV. *Zur Theorie des Sehens*¹⁾; von Dr. F. v. Recklinghausen.

Der Act des Sehens besteht nicht bloß darin, daß die Veränderungen der Licht percipirenden Netzhauptelemente (der Stäbchen) zum Bewußtseyn kommen, sondern daß gleichzeitig Ursachen dieser Veränderungen nach ganz bestimmten Richtungslinien in der Außenwelt aufgesucht werden. Beide Theile des Sehactes sind so innig mit einander verschmolzen, daß sogar Gesichtswahrnehmungen, welche nicht durch optische Erscheinungen veranlaßt werden, elektrische, subjective etc., ohne eine solche Lokalisation nicht existiren, daß also eine Trennung letzterer

1) Die nachfolgenden Zeilen sind im Wesentlichen ein Auszug aus einem detaillirteren Aufsatz in v. Gräfe's Archiv für Ophthalmologie Bd. V, S. 127.

von dem Bewußtwerden als durchaus unstatthaft zu bezeichnen ist. Ob diese innige Verknüpfung durch unsere Organisation gegeben ist, oder erst durch die Erfahrung gewonnen wird, soll hier nicht erörtert werden, wir wollen uns vielmehr nur mit dem Modus jener Lokalisation beschäftigen.

Bekanntlich hat Volkmann den Satz aufgestellt, daß sich die geraden Richtungslinien, auf welchen die gesehenen Körper aufgesucht werden, im Auge annähernd sämmtlich in einem Punkte, dem sogenannten Kreuzungspunkt der Richtungsstrahlen, schneiden, jede derselben also bestimmt ist durch den afficirten Punkt der Retina und diesen Kreuzungspunkt. Letzterer ist gelegen zwischen den beiden Helmholtz'schen Knotenpunkten des Auges, also etwa 7^{mm} hinter der Hornhaut. Die Richtungslinien dieser Lokalisation fielen somit annähernd zusammen mit den Richtungsstrahlen der von unserem Auge aufgefangenen Lichtkegel, aber natürlich nur dann, wenn letztere ungebrochene, gerade Linien bilden. Für gewöhnlich würde also jede Richtungslinie der Lokalisation den Licht gebenden Punkt im Raume treffen, und hieraus sich eine volle Identität der reellen Form und Lage eines Objectes mit unserer Vorstellung von demselben ergeben. Eine Abweichung würde erst eintreten in Fällen, wo die optischen Medien unseres Auges eine Dislokation der Richtungsstrahlen der Lichtkegel, also eine Verzerrung der Bilder veranlassen. Jene Abweichung müßte aber alsdann mit dieser construirbaren Verzerrung übereinstimmen, wenn die Richtungslinien der Lokalisation wirklich die angeführten Eigenschaften besäßen. Ich habe daher die beobachteten Verzerrungen mit den berechneten verglichen und bin zu folgenden Resultaten gekommen.

Die Verbindungsgerade der Kreuzungspunkte beider Augen, die *Grundlinie* (2d) hat wegen der geringen Entfernung jener von den Drehpunkten bei den verschiedenen Augenstellungen einen nahezu constanten Werth (bei mir

$\approx 64^{\text{mm}}$). Die Ebene, welche durch den Fixationspunkt und diese Grundlinie bestimmt ist, heisst die *Visirebene*, in ihr die Verbindungslinie des Fixationspunktes mit dem Mittelpunkt der Grundlinie die *Medianlinie* (f), die in dieser Linie auf der Visirebene senkrechte Ebene die *Medianebene* und endlich der Winkel zwischen der Medianlinie und der Gesichtslinie eines Auges der *Convergenzwinkel* (φ).

Betrachtet man nun mit einem Auge ein rechtwinkliges Kreuz unter scharfer Fixation seines Mittelpunktes in den verschiedensten Lagen zur Gesichtslinie aus kleiner Entfernung, so sieht man dasselbe fast in keiner Stellung rechtwinklig, sondern neben einer schwachen Krümmung der Kreuzschenkel in ihren excentrischen Theilen eine ziemlich beträchtliche Winkelverziehung. Letztere ist der Art, dass dem rechten Auge allein, wenn die Medianlinie auf der Ebene des Kreuzes senkrecht steht, der Winkel des nach rechts und oben gelegenen Quadranten grösser als 90° erscheint; bei dieser Lage des Kreuzes treten rechte Winkel erst auf, wenn man es um seinen Mittelpunkt in seiner Ebene um $30-45^\circ$ dreht.

Diese Winkelverziehung würde sich nun erklären lassen aus der von Helmholtz ¹⁾ nachgewiesenen mangelhaften Centrirung des Auges. Eine geradlinige optische Axe wie bei optischen Instrumenten existirt nicht. Das Analogon derselben, die *Gesichtslinie*, d. h. derjenige Strahl des im Punkte des directen Sehens vereinigten Strahlenbüschels, welcher die geringste Abweichung von einer Geraden zeigt, trifft die Hornhaut nicht in ihrem Scheitel, sondern in einem mehr nach der Nase gelegenen Punkte. Da nun die Hornhaut nahezu einem Ellipsoid, welches durch Umdrehung einer Ellipse um die grosse Axe erzeugt ist, entspricht, diese Axe aber die Linsenaxe so schneidet, dass der Krümmungsmittelpunkt des Hornhautscheitels auf der Nasenseite der Linsenaxe liegt, so kann auch der Krümmungsradius des Eintrittspunktes der Gesichtslinie nicht mit der Linsenaxe zusammenfallen. Hieraus folgt alsdann, dass die

1) Archiv für Ophthalmologie Bd. I, S. 2.

Gesichtslinie eine Lage zwischen beiden haben, also an ihrer Durchtrittsstelle auf der Hornhaut, resp. auf der Tangentialebene an diesen Punkt nicht senkrecht stehen, sondern hier eine Brechung erleiden muß. Diese Verhältnisse werden eine Verziehung der obigen Kreuzwinkel in derselben Weise herbeiführen, wie eine zur Kreuzebene geneigte planparallele oder prismatische Glasplatte. Berechnen wir daher die GröÙe der Neigung, welche eine zwischen Luft und Hornhautsubstanz gelegene Ebene gegen das Kreuz, resp. die Gesichtslinie haben müßte, um jene Verziehung darauf *allein* zurückzuführen, so wird die Constanz der Werthe für verschiedene Stellungen des Kreuzes die Richtigkeit dieser Rückführung beweisen.

Die GröÙe der Verziehung habe ich nun gemessen mittels eines Apparates, an dem zwei 100^{mm} hohe Pappcylinder über einander geschoben sind, von denen jeder auf dem Rande einen feinen weißen Faden genau diametral eingespannt trägt, so daß sich durch Gleiten des einen Cylinders auf dem andern ein Kreuz mit beliebigen Winkeln, aber *constantem* Mittelpunkt durch die Fäden herstellen läßt. An diesem Kreuz wird nun diejenige WinkelgröÙe beobachtet, welche erforderlich ist, um rechte Winkel wahrzunehmen. Die Messung der erforderlichen Abweichung (β) von 90° und die darnach berechnete (s. Note 1) GröÙe der Schiefstellung der Ebene (γ) ergab folgende Werthe:

$f =$	80 ^{mm}	90	100	110	120	130	140	150
$\beta = R$	3° 16'	2° 36'	2° 8'	1° 50'	1° 37'	1° 20'	1° 12'	0° 58'
$\beta = L$	3° 59'	3° 5'	2° 27'	2° 13'	1° 50'	1° 24'	1° 11'	0° 57'
$\gamma =$	9° 21'	8° 33'	6° 57'	6° 29'	6° 13'	6° 40'	6° 30'	6° 40'

Die Rückführung der obigen Verziehungen auf die Schiefstellung der Hornhaut muß somit als sehr berechtigt erscheinen ¹⁾.

1) Eine Vergleichung der Werthe von γ mit objectiven Messungsergebnissen an meinen Augen hoffe ich später liefern zu können. Die Vergleich-

Weiter ergibt nun noch die obige Betrachtungsweise des Kreuzes eine schwache Verkrümmung der einzelnen Schenkel und zwar kehrt der verticale die Concavität nach außen, der horizontale nach oben. Diese Erscheinung entspricht der angeführten Thatsache, daß die Gesichtslinie die Hornhaut nicht in ihrem Scheitelpunkt, sondern in einem Punkt durchbohrt, welcher näher der Nase und etwas nach unten zu gelegen ist. Auch die Betrachtung eines Kreises sowohl bei Fixation seines Centrums, als eines Peripheriepunktes giebt eine der Lage des Scheitelpunktes der Kornea entsprechende Verzerrung.

Mit Hülfe von Prismen und Linsen kann man durch eine entsprechende Stellung zu den angeführten Figuren ganz dieselben Verziehungen objectiv zur Anschauung bringen.

Wir kommen jetzt zur Feststellung der Richtungslinien der Lokalisation für Netzhautpunkte, welche nicht in so unmittelbarer Nähe des hinteren Endpunktes der Gesichtslinie, des sogenannten *Punktes des directen Sehens*, sondern mehr excentrisch liegen. Leider kann man hier nur wenig excentrische Punkte wählen, da die äußerst rasche Abnahme der Schärfe der Wahrnehmung messende Beobachtungen unmöglich macht. Ferner ist die Berechnung von Verzerrungen durch optische Systeme bei Figuren, welche außerhalb der optischen Axe derselben gelegen sind, zu schwierig, um direct diese Verzerrung mit den beobachteten Objecten vergleichen zu können. Es mußte daher der Umweg eingeschlagen werden, den Theil der beobachteten Verzerrung, welcher durch die Projection allein veranlaßt wird, zu isoliren und diesen mit der leicht zu berechnenden zu vergleichen.

Fixirt man mit beiden Augen den Mittelpunkt eines

chung derselben mit den von Helmholtz gegebenen Größen der Winkel zwischen Gesichtslinie und Hornhautaxe, wie ich sie in meiner früheren Arbeit angeführt habe, beruht auf einem Mißverständniß, welches einige Entschuldigung darin finden mag, daß mir der Aufsatz von Helmholtz nicht zur Disposition stand.

rechtwinkligen Kreuzes, dessen verticaler Schenkel in der Medianebene des Körpers sich befindet, und verschiebt auf letzterem eine Gerade parallel dem horizontalen Schenkel, so kommt man bei einigermaßen geringer Entfernung der Kreuzebene von den Augen sehr bald zu Stellungen, wo stark gekreuzte Doppelbilder jener Geraden auftreten, zugleich bemerkt man eine zunehmende Krümmung derselben, mit der Concavität nach dem fixirten Punkt gerichtet.

In Fig. 1 Taf. II gehört ED dem rechten, FC dem linken Auge an. Sperrt man nun die inneren Netzhauthälften ab (durch Verschieben undurchsichtiger Scheiben von außen her), so fallen die entsprechenden Hälften der Geraden (BD und BF) fort, es bleibt der Winkel EBC ; bei Aussperrung der äußeren Netzhauthälften dagegen (durch Aufsetzen einer undurchsichtigen Scheidewand auf die Nase) bleibt ein nach oben schauender Winkel FBD . Bewegt man nun die Hälften der Geraden um den Punkt B in einer Richtung, welche der jedesmaligen Dislocation entgegengesetzt ist, so kommt man zu einer Stellung, wo sie parallel dem horizontalen Kreuzschenkel erscheinen. Die hiernach beobachteten Winkel α und β sind das Resultat 1) der Projection, herbeigeführt durch die Neigung der Kreuzebene gegen die Tangentialebene der Netzhaut im Punkt des directen Sehens, also abhängig vom $\angle \varphi$; 2) der Verzerrung durch die optischen Begränzungsflächen unseres Auges. Beide Momente wirken für den Winkel FBD in gleicher, für EBC in entgegengesetzter Richtung, den Projectionseffect allein bekomme ich also als $\frac{\alpha + \beta}{2}$. Die Wirkung des zweiten Moments, $\frac{\alpha - \beta}{2}$, kann ich alsdann noch kontrolliren durch Beobachtungen bei einer Stellung, wo $\varphi = 0^\circ$, d. h. die Projection unwirksam ist.

Die nach diesen Methoden erhaltenen Resultate ergaben, daß für das Bereich des deutlichen Sehens (d. h. für die Punkte eines auf der Netzhaut um den Fußpunkt der Gesichtslinie mit einem Radius von höchstens 2,5^{mm} ge-

geschlagenen Kreises) die Annahme eines einzigen Kreuzungspunktes der Richtungslinien zuzulassen ist. Für die noch mehr excentrisch gelegenen Punkte ergaben sich Abweichungen; doch bin ich außer Stande anzugeben, wie weit sie auf der sich hier ergebenden Ungenauigkeit der Beobachtungen oder auf der Unregelmäßigkeit der Hornhautfläche beruhen, ob sie daher zu der Annahme mehrerer Kreuzungspunkte berechtigen.

Weiter stellt sich nun die Frage: In welchen Punkt der Richtungslinien verlegen wir einen Gesichtseindruck? Hier muß ich einige einleitende Bemerkungen vorausschicken.

Bekanntlich ordnet man sich die Netzhautpunkte in *Meridiane* (Trennungslinien Rüte's), indem man den Punkt des directen Sehens als Pol auffaßt. Jeder Punkt in einem Auge hat einen sogenannten *identischen* Punkt im anderen, d. h. einen Punkt, dessen Erregung in unserem Bewußtseyn mit der des anderen zu einem *einzigen* Eindruck verschmolzen wird. Hinsichtlich der Lagerung derselben ist bekannt, daß im Allgemeinen die rechte Hälfte der einen Netzhaut der rechten der andern, die linke der linken entspricht. Ferner existiren identische Meridiane, welche bei einer gewissen Augenstellung, den *Primärstellungen* (d. h. beim Blick mit parallelen Gesichtslinien) im Raume parallel stehen, bei den *Sekundärstellungen* (d. h. bei einer Neigung der Visirebene um 35° unter der Horizontalebene des Kopfes und beliebiger Convergenz der Gesichtslinien) so gelagert sind, daß die horizontalen Meridiane sich noch in der Visirebene befinden; bei allen übrigen Stellungen aber, den sogenannten *Tertiärstellungen*, welche mit einer Raddrehung des Auges um die Gesichtslinie als Axe verbunden sind, treten die horizontalen Meridiane in entgegengesetzter Richtung aus der Visirebene und zwar bei Fixation eines Punktes der Medianebene oberhalb — 35° mit

ihren inneren Extremitäten nach oben, unterhalb -35° nach unten aus (Meißner) ¹⁾.

Diese identischen Meridiane geben uns nur einen Ort für die Lage der identischen Punkte, die Auffindung eines zweiten wird sie vollständig bestimmen. Untersuchen wir nun, ob nicht den zweiten Ort der identischen Punkte Kreise bilden, welche mit gleichen Radien um die Punkte des directen Sehens geschlagen sind. Die Richtungsstrahlen je eines solchen Kreises würden den Mantel eines geraden Doppelkegels bilden und auf einer Ebene, welche im Fixationspunkt auf der Medianlinie des Körpers senkrecht, also zur Axe des Kegels, zur Gesichtslinie, geneigt ist, eine Ellipse abschneiden; die beiden Ellipsen aber, welche durch die Richtungskegel zweier identischen Kreise hergestellt werden, müßten sich nicht einander decken, sondern in der Richtung der großen Axe so über einander geschoben seyn, dafs in Fig. 2 Taf. II die Ellipse mit der großen Axe *BC* dem rechten, die mit *DE* dem linken Auge angehören und die im Fixationspunkt *A* errichtete Senkrechte *FG* jede in zwei Theile theilen würde, von denen der kleinere je der inneren, der gröfsere je der äufseren Netzhauthälfte entspräche. Ist diese Lagerungsweise der identischen Punkte wirklich vorhanden, so muß ein reeller Kreis mit dem Durchmesser *FG*, welcher in einer Stellung senkrecht auf der Medianlinie mit seinem Mittelpunkt beobachtet wird, zwei jenen Ellipsen ähnliche, aber in entgegengesetzter Richtung über einander geschobene Doppelbilder darbieten; ferner müssen zwei gleiche Kreise, von denen jeder auf der Gesichtslinie annähernd senkrecht steht, zu einem Kreise verschmolzen werden, da bei dieser Stellung die Ursache jener Verziehung, die Projection, aufgehoben wird. Das Erstere ist ziemlich leicht zu constatiren, das Zweite aber einer genauen Experimentation nicht zugänglich, da die unwillkürliche Verrückung des Fixationspunktes, wie wir sie weiter unten noch kennen lernen werden, eine scharfe Beobachtung von Doppelbildern und demgemäß eine scharfe

1) Beiträge zur Physiologie des Schorgans.

Mes
hin
wi
der
also
der
reel
mer
ten
hin
fin
un
con
es
bei
Kr
im
Flä
hau
die
zu
das
Sch

Abspernung

18

N
de
sin
(

Messung der erforderlichen Stellung der gleichen Kreise verhindert. Ein kleiner Umweg führt hier zum Ziele. Da wir Längendimensionen in *allen* Meridianen schätzen nach der Größe der von den Bildern bedeckten Netzhautstrecke, also AF gleich AB gleich AC , so muß bei Absperrung der inneren Netzhauthälften (der Theile AD und AC) der reelle Kreis AF in horizontaler Richtung bedeutend zusammengeschoben, bei Absperrung der äußeren Netzhauthälften (AB und AE), wenn die Verschiebung der Ellipsen hinreichend groß, horizontal verlängert erscheinen. Dieses findet wirklich statt, zugleich nimmt man wahr, daß die F und G zunächst gelegenen Theile des Kreises nicht eine continuirliche Curve, sondern einen Winkel bilden, wie es die Figur leicht begreifen läßt. Weiter muß der Kreis bei einer Knickung seiner Ebene in der Linie FG als ein Kreis erscheinen, sobald jede Hälfte auf der Gesichtslinie im Fixationspunkt senkrecht steht; die hierzu erforderlichen Flächenwinkel müssen bei Absperrung der äußeren Netzhauthälften die Convexität, bei Absperrung der inneren die Concavität dem Beobachter zukehren, stets aber 2φ zu 180° suppliren. Die Identität der bei beiden Modi für dasselbe φ erforderlichen Winkel ergibt alsdann einen Schluß auf die Lagerung der identischen Punkte.

$f =$	70	80	90	100	120	150	175	200
Absperrung d. innern Hälften	130°	137°	141°	145°	147°	151°	161°	167°
Absperrung d. äußern Hälften	129°	137°	140°	144°	148°			
$180^\circ - 2\varphi$	131°	136°	141°	146°	150°	156°	159°	162°

Hiernach ist folgender Satz erwiesen: *die identischen Netzhautpunkte sind bestimmt 1) durch die identischen (in den Sekundärstellungen um gleiche Winkel gegen die Visirebene geneigten) Meridiane und 2) durch die identischen (um die beiden Punkte des directen Sehens mit gleichen*

Radien geschlagenen) *Kreise*. Beide Netzhäute sind congruent, nicht symmetrisch.

Es wird uns nun leicht seyn, die Punkte des Raumes aufzusuchen, deren Richtungsstrahlen bei einer bestimmten Fixation identische Punkte treffen, also nur einen einzigen Eindruck, d. i. keine Doppelbilder veranlassen. In einem solchen Punkte müßten sich die Richtungslinien zweier identischen Punkte schneiden, hierzu also beide Linien *in einer Ebene liegen*. Da nun bei einer Sekundärstellung beide horizontalen Meridiane in der Visirebene gelegen sind, so giebt es für sämtliche identischen Punkte derselben Durchschnittspunkte ihrer Richtungslinien, und zwar gelegen auf einer durch den Fixationspunkt und die beiden Kreuzungspunkte der Richtungslinien bestimmten Kreislinie. J. Müller. Zur Feststellung der Möglichkeit solcher Durchschnittspunkte für die übrigen Meridiane stelle Fig. 3 Taf. II eine Sekundärstellung dar, wo K und K' die Kreuzungspunkte, Z und Z' die Punkte des directen Sehens, ST und QR die in der Visirebene AKK' befindlichen horizontalen Meridiane, OP und MN zwei beliebige identische, also um gleiche Winkel α gegen die Visirebene geneigte Meridiane bezeichnen. Sind nun MK und OK' Richtungsstrahlen eines und desselben Raumpunktes, liegen sie also mit KK' in einer und derselben Ebene, so ergiebt sich das Verhältniß ihrer Winkel (ξ und ξ') mit den Gesichtslinien KZ und $K'Z'$ nach der Formel (s. Note II):

$$\cotg \xi' = \cotg \xi + 2 \tg \varphi \cos \alpha.$$

Da nun nach unserer Feststellung für identische Punkte $\xi = \xi'$ seyn muß, so kann diese Formel nur erfüllt werden, wenn $\varphi = 0$ oder $\alpha = 90^\circ$, d. h. Durchschnittspunkte der Richtungslinien identischer Netzhautpunkte im Raume existiren für *alle* Netzhautpunkte in der Primärstellung, in den Sekundärstellungen nur für die verticalen und horizontalen, endlich in den Tertiärstellungen nur für die verticalen Meridiane.

Der Inbegriff sämtlicher Punkte des Raumes, welche ihre Richtungsstrahlen in identische Netzhautpunkte sich

einsenken lassen, *der Horropter*, bildet daher bei einer Primärstellung eine Ebene, bei einer Sekundärstellung giebt es nur eine senkrechte gerade, und horizontale kreisförmige Horopterlinie, in einer Tertiärstellung bleibt nur erstere übrig. Eine physiologische Bedeutung dieses Horopters ist nicht bekannt.

Wir wollen nun nach dieser Feststellung der Lage der identischen Punkte Ebenen, bestimmt durch die Gesichtslinie und je einen Meridian, *Richtungsebenen* und solche einander zugehörige in beiden Augen identische Richtungsebenen nennen. Bei der Fixation irgend eines Punktes werden sich stets je zwei identische Richtungsebenen schneiden, die sämmtlichen geraden Durchschnittslinien derselben eine nach der Augenstellung verschiedene, aber leicht bestimmbare Lage zu einander haben. Jeder Punkt dieser Durchschnittslinien muß seine Bilder in beiden Augen auf identische Meridiane werfen, aber nicht auf identische Punkte, die Dislocation beider Bilder im gemeinschaftlichen Gesichtsfeld kann somit nur in der Richtung der Durchschnittslinien selbst statt finden. Die Doppelbilder einer geraden Linie, welche in dieser Durchschnittslinie gelegen ist, müssen also genau über einander geschoben erscheinen und sich zum Theil decken, ohne dafs eine seitliche Dislocation im Geringsten vorhanden ist. Die sich nicht deckenden Theile werden nur schwierig zur Wahrnehmung kommen können, da sie einerseits excentrischen Theilen der Netzhaut entsprechen, andererseits von einem und demselben Object herrühren. Somit wird es wahrscheinlich, dafs wir gerade Linien, welche sich in der erwähnten Lage befinden, als einfach gesehene auffassen und diese Lage von allen übrigen im Raume unterscheiden. Da wir es ferner bei der Betrachtung von Gegenständen sehr selten mit Punkten, dagegen fast stets mit geraden Linien zu thun haben, so müssen demgemäß die Durchschnittslinien identischer Richtungsebenen für eine solche Betrachtung einen gewissen Werth besitzen.

Bezeichnen in Fig. 4 Taf. II *K* und *K'* die Kreuzungs-

punkte beider Augen, welche in einer Tertiärstellung nach oben einen Punkt (diesseits der Ebene der Zeichnung) in der Medianlinie der Art fixiren mögen, daß diese auf der Ebene der Zeichnung in M senkrecht steht, so werden die (identischen) verticalen Richtungsebenen letztere in KC und $K'C$ schneiden und diese Durchschnittslinien mit einander einen Winkel $= 2\xi$, gleich dem doppelten Winkel der Raddrehung eines jeden Auges, bilden. Die Richtungsebenen zweier anderer identischer Meridiane, welche gegen die verticalen je um den beliebigen Winkel α geneigt sind, werden durch die Ebene der Zeichnung in Geraden durchtreten, welche annähernd mit KC und $K'C$ gleiche Winkel α bilden; KD und $K'D$ müssen aber alsdann, da noch $\angle K'EC = KED$, ebenfalls einen Winkel $= 2\xi$ einschließen. Die Durchschnittspunkte sämtlicher Durchschnittslinien identischer Richtungsebenen mit der Ebene KCK' liegen also auf einer Kreislinie, bestimmt durch die Grundlinie KK' als Sehne und den Peripheriewinkel 2ξ . Diese Kreislinie ist nun offenbar ein Ort der Durchschnittslinien von je zwei identischen Richtungsebenen im Raume, den zweiten Ort bildet der Fixationspunkt, jene Durchschnittslinien bilden somit den Mantel eines schiefen kreisförmigen Doppelkegels, dessen Spitze im Fixationspunkt gelegen, dessen Höhe gleich der Länge der Medianlinie (f) und dessen Basis durch den eben bezeichneten Kreis gegeben ist.

Lassen wir an unserm Doppelkegelmantel aus später anzuführenden Gründen die dem Bogen $KC'K'$ entsprechenden Theile unberücksichtigt, so bleiben zwei gekrümmte Flächen übrig, von denen bei einer Tertiärstellung nach oben die oberhalb der Visirebene gelegene sich jenseits einer im Fixationspunkt auf der Visirebene Senkrechten erstrecken und dem Beobachter ihre Convexität zukehren, während die unterhalb der Visirebene befindliche, diesseits jener Senkrechten gelegen, mit ihrer Concavität nach dem Beobachter schauen wird. Für eine Tertiärstellung nach unten muß das Entgegengesetzte stattfinden; die oberhalb der Visirebene gelegene Fläche muß diesseits jener Senk-

recht
recht
der
der
Stärk
tical
die
auf
I
einen
tes
oben
cave
den;
sche
lung
rizor
cave
des
strah
zu-,
acht
eben
Ver
man
Disl
sche
tiärs
der
Fläc
Wir
eine
einn
tion
and
wäh

rechten ihre Concavität, die unterhalb jenseits der Senkrechten ihre Convexität dem Beobachter zuwenden. Da der Winkel der Raddrehung abnimmt, je mehr man sich der Sekundärstellung nähert, so muß hiermit auch die Stärke der Krümmung, wie die Abweichung von der Verticalen abnehmen; endlich *in der Sekundärstellung selbst die Fläche der Durchschnittslinien eine Ebene seyn, welche auf der Medianlinie im Fixationspunkt senkrecht steht.*

Betrachtet man nun einen Stern, dessen Strahlen *in einer Ebene* liegen, mit scharfer Fixation seines Mittelpunktes in einer Tertiärstellung nach oben, so scheinen die oberhalb der Horizontalen gelegenen Halbstrahlen eine concave, die unterhalb gelegenen eine convexe Fläche zu bilden; führt man den Stern in eine Sekundärstellung, so erscheint er eben; führt man ihn hierauf in eine Tertiärstellung nach unten, so bilden die Halbstrahlen über der Horizontalen eine convexe, die unterhalb gelegenen eine concave Fläche. Steht hierbei die Medianlinie auf der Ebene des Sterns senkrecht, so erscheint der verticale obere Halbstrahl bei einer Tertiärstellung nach oben dem Beobachter zu-, bei einer Tertiärstellung nach unten von dem Beobachter abgeneigt. Neigt man den Stern gegen die Visirebene um die horizontalen Halbstrahlen, so bleiben die Verkrümmungen in gleicher Weise fortbestehen. Biegt man dagegen die Halbstrahlen im Mittelpunkt zu dieser Dislokation in entgegengesetzter Richtung, so kann man eine scheinbare Ebene herbeiführen und zwar bei einer Tertiärstellung nach oben durch Producirung einer oberhalb der Horizontalen convexen, unterhalb derselben concaven Fläche; umgekehrt für eine Tertiärstellung nach unten. Wir sehen also einen Stern eben, wenn wir die Strahlen einer jener Fläche der Durchschnittslinien ähnliche Fläche einnehmen lassen, ferner einen ebenen Stern eine Dislocation in entgegengesetzter Richtung darbieten.

Befestigt man auf einem geraden, dünnen Stab einen anderen senkrecht und dreht ersteren um letzteren als Axe während einer Fixation des Fußpunktes in einer Tertiär-

stellung, so beobachtet man eine der obigen Verziehung des ebenen Sternes entsprechende Dislocation des gedrehten Stabes, besonders dann, wenn die Axe sich in der Verlängerung der Medianlinie befindet.

Dieses Experiment führt zur Nachweisung der Identität der construirten und der beobachteten Flächen. Ein starker Holzständer AB (Fig. 5 Taf. II), senkrecht auf dem viereckigen Fußbrett, trägt eine senkrechte Durchbohrung, in welcher sich die starke Eisenstange DC mit Angabe ihrer Drehung an einer in D angebrachten Kreistheilung drehen läßt, die dünne Drahtstange EF ist in C mittelst eines Charniergelenks, also nur beweglich in der Ebene DEF , angebracht, schwarz angestrichen und auf ihr ein feiner weißer Faden der Länge nach ausgespannt. Der ganze Apparat wird durch Neigung des Fußbrettes gegen den Horizont in eine solche Lage gebracht, daß sich C in einer starken Tertiärstellung nach oben bequem fixiren kann und der Neigungswinkel des Apparates genau mit der Erhebung meiner Visirebene über die Horizontalebene des Kopfes übereinstimmt; hierzu müssen sich DC genau in der Verlängerungslinie der Medianlinie, ihre Doppelbilder in der Visirebene befinden. Der Stab EF wird in eine solche Lage gebracht, daß er senkrecht auf der Medianlinie erscheint, die Messung des Winkels ECD (μ) bei verschiedenen Drehungswinkeln um die Axe CD (ν) ergibt die gesuchte Abweichung von der auf der Medianlinie senkrechten Ebene. (S. d. Note III).

$v =$	0°			15°			30°			45°		
	Beob- achtet	Berechnet		Beob- achtet	Berechnet		Beob- achtet	Berechnet		Beob- achtet	Berechnet	
		Ellipse	Kreis		Ellipse	Kreis		Ellipse	Kreis		Ellipse	Kreis
$f = 100$ + 30°	78° 51'	78° 47'	77° 55'	78° 30'	78° 20'	77° 31'	76° 50'	76° 50'	76° 8'	72° 52'	73° 42'	73° 10'
$f = 120$ + 20°	81° 31'	81° 52'	81° 37'	80° 21'	81° 33'	81° 20'	77° 31'	80° 29'	80° 21'	73° 54'	78° 14'	78° 14'
$f = 130$ + 20°	83° 54'	81° 56'	81° 44'	82° 4'	81° 37'	81° 27'	79° 18'	80° 36'	80° 28'	72° 52'	78° 23'	78° 23'

$v =$	60°			70°			80°		
	Beob- achtet	Berechnet		Beob- achtet	Berechnet		Beob- achtet	Berechnet	
		Ellipse	Kreis		Ellipse	Kreis		Ellipse	Kreis
$f = 100$ + 30°	65° 22'	67° 10'	66° 50'	61° 19'	58° 3'	57° 59'	51° 8'	38° 58'	39° 4'
$f = 120$ + 20°	67° 20'	73° 44'	73° 37'	64° 29'	66° 15'	66° 42'	54°	49°	49° 41'
$f = 130$ + 20°	68° 64'	73° 37'	73° 47'	65° 53'	66° 39'	66° 59'	57° 53'	47° 27'	50° 4'

Die Zusammenstellungen der Berechnungen für Ellipse und Kreis ergibt, daß die Annahme einer kreisförmigen Basis, also eine sehr einfache Rechnung, unseren Anforderungen vollkommen genügt. Was nun die Beobachtungen betrifft, so können die Werthe, wenn $\vartheta 70^\circ$ überschreitet, wegen der starken Dislocation und der Schwierigkeit der Beobachtung nicht in Betracht kommen. Die übrigen Unterschiede zwischen Beobachtung und Berechnung, selbst die von 6° sind zu gering, um Zweifel an einer fast vollständigen Uebereinstimmung der berechneten und beobachteten Flächen zuzulassen.

Hiernach sind also folgende Sätze bewiesen: *Wir sehen gerade Linien mit beiden Augen nur dann senkrecht auf der Medianebene unseres Körpers, wenn sie liegen in der Fläche der Durchschnittslinien identischer Richtungsebenen.*

Auf diese Fläche, für welche ich den Namen *Normalfläche* vorgeschlagen habe, beziehen wir nun zufolge des obigen Experimentes die im Raum außerhalb derselben gelegenen Punkte mittelst unserer Hilfsmittel zur Beurtheilung der Tiefendistance. Setzen wir letztere nicht in Thätigkeit oder bieten die Objecte uns keine Anhaltspunkte, so verlegen wir diese einfach in die Normalfläche. Beobachtet man vor einem dunklen Hintergrunde drei verschieden farbige kleine Objecte *A, B, C* in der Stellung Fig. 6 Taf. II bei scharfer Fixation von *B*, so nimmt man bei Verrückung von *A* oder *C* eine seitliche lineäre Fortbewegung ihrer Doppelbilder wahr. Eine genaue Betrachtung ergibt aber ein Fortrücken derselben auf einer und derselben Linie *ED*; bei einem bestimmten Größenverhältniß von *AB, BC* und *f* deckt sich je ein Doppelbild von *A* und *C*, sie fallen sogar vollkommen in einander. Dieses findet statt, wenn die Bilder von *A* und *C* möglichst auf identische Netzhautpunkte fallen. Die Beobachtung der hierzu erforderlichen Größen von *AB, BC* und *f* würde sogar zu einer Bestimmung der Normalflächen führen, wenn man nicht zu große Objecte *A* und *C* und zu wenig excentrische Netzhautpunkte wählen müßte, um das Decken der Doppelbilder

wahrzunehmen. Doch ergaben sich bei gleichbleibenden Gröfsen von AB und AC in Sekundär- und Tertiärstellungen Differenzen von f , welche mehrere Centimeter betragen.

Die oben aufgeworfene Frage beantwortet sich also folgendermassen: *Wir lokalisiren einen Gesichtseindruck beim Sehen mit zwei Augen auf den Richtungslinien in die Durchschnittspunkte derselben mit der jeweiligen Normalfläche, wenn Mittel zur Beurtheilung der Tiefe fehlen; im entgegengesetzten Falle in Punkte diesseits oder jenseits der Normalfläche, entsprechend der Gröfse dieser Mittel.* Beim Sehen mit einem Auge dient wahrscheinlich die durch die Erfahrung bekannte Normalfläche ebenfalls zur Norm.

Diese Betrachtung führt zu der weiteren Frage: Welches sind unsere Mittel, um die Objecte auf die Normalflächen zu beziehen, um also die Tiefe zu beurtheilen?

Bekanntlich hat Brücke ¹⁾ für den körperlichen Effect des Stereoskops die Erklärung gegeben, dafs er beruhe auf einer Reihe von Veränderungen des Convergenzwinkels unserer Gesichtslinien, mittelst deren wir vorher existirende Doppelbilder zu einfachen machen und den Objecten dann in Bezug auf früher einfach gesehene eine andere Tiefendistanz im Raume anweisen. Wir würden also bei den beiden stereoskopischen Bildern Fig. 7 Taf. II in dem gemeinschaftlichen Bilde zwischen den einander correspondirenden Mittelpunkten A und A' und zwei anderen correspondirenden Punkten B und B' nur dann eine Tiefendifferenz wahrnehmen, wenn $BB' \leq AA'$. Dann müssen sich aber folgende Erscheinungen einstellen:

1) Der entgegengesetzte körperliche Effect mufs eintreten, wenn wir die Zeichnungen mit einander vertauschen. War früher $BB' > AA'$, so wird es jetzt $< AA'$, der entsprechende Punkt im gemeinschaftlichen Bilde liegt jetzt somit diesseits des Mittelpunktes, wenn er früher jenseits

1) Müller's Archiv 1841.

Poggendorff's Annal. Bd. CX.

lag. Die einfachen stereoskopischen Zeichnungen lassen diesen pseudoskopischen Effect leicht hervortreten. Dove¹⁾. Bei den complicirteren treten noch die übrigen Mittel zum körperlichen Sehen (besonders Perspective und Beleuchtung) mit in Thätigkeit und wirken dieser Pseudoskopie entgegen; doch lassen *freie* Gegenstände, bei denen die Wirkung letzterer Mittel fehlt (auf Zeichnungen einer Straßse z. B. eine frei hängende Laterne) nach dem Umtausch der Bilder ebenfalls diese Differenz des Effectes wahrnehmen.

2) Verringern oder vermehren wir in unseren Zeichnungen während der Beobachtung die relative Differenz von AA' und BB' , so werden wir successive andere Tiefendistanzen, also Bewegungserscheinungen in der Tiefe bekommen. Hiernach erklären sich die von Dove²⁾ und Halske³⁾ gemachten Experimente. Nimmt man zum Stereoskopiren zwei Kreise mit radiär gestellten Pfeilen und dreht dieselben um ihre fixirten Mittelpunkte in entgegengesetzter Richtung, so scheint das gemeinschaftliche Bild des Pfeiles in der Medianebene unseres Körpers zu schwingen.

3) Die gewöhnlichen stereoskopischen Zeichnungen werden für eine Convergenzstellung unserer Augen auf einem fernen Punkt aufgenommen, so daß einer Entfernung correspondirender Punkte BB' , größer als AA' , eine Verkleinerung des Convergenzwinkels entspricht, also dem Punkte B eine größere Entfernung als A zugemessen wird, wenn wir das gemeinschaftliche Bild durch eine Convergenzstellung auf einen Punkt jenseits der Ebene der Zeichnungen produciren. Rufen wir dagegen durch Einstellung unserer Gesichtslinien auf einen Punkt diesseits dieser Ebene ein gemeinschaftliches Bild hervor, so wird dieselbe Distanz BB' eine Vergrößerung des Convergenzwinkels im Gegensatz zu AA' verlangen, der Punkt B also näher als A erscheinen. Es begreift sich daher, daß wir nach dieser zweiten Methode einen pseudoskopischen Effect wie in 1) be-

1) Pogg. Ann. Bd. 83, S. 185.

2) l. c. und 106, S. 655.

3) Pogg. Ann. Bd. 100, S. 657.

kommen, den richtigen Effect aber dann, wenn wir die Bilder vertauschen.

4) Stellen wir die Bilder auf den Kopf, so kann in den betrachteten Verhältnissen keine Aenderung eintreten. Drehen wir dagegen jedes der beiden um 90° nach derselben Richtung um seinen Mittelpunkt, so muß der magische Effect ganz schwinden: die einander zugehörigen Punkte werden jetzt die Lage B_1, B_2 (Fig. 7 Taf. II), also noch eine verticale Verschiebung eingenommen haben; da wir nun nicht die Fähigkeit besitzen, verticale Doppelbilder zu vereinigen, so fehlt uns das früher angewandte Mittel zur Beurtheilung der Tiefe. Auch dieß bestätigen am besten einfache stereoskopische Zeichnungen z. B. jene Kreise mit radiär gestellten Pfeilen. Aber auch die complicirtesten Zeichnungen zeigen bei einer solchen Drehung um 90° das vollkommene Schwinden des magischen Effectes des Stereoskops, trotzdem man auch hier scheinbare Einfachheit im gemeinschaftlichen Bilde ohne störende Doppelbilder vor sich zu haben glaubt; letzteres erscheint wie eine gewöhnliche Zeichnung, wie jedes einzelne stereoskopische Bild für sich. Drehen wir die Bilder um fernere 90° in derselben Richtung, so tritt der körperliche Effect wieder hervor, aber pseudoskopisch, da $B_3 B_4 > AA'$.

5) Endlich muß ein stereoskopischer Effect bei Zeichnungen, in deren gemeinschaftlichem Bilde gerade Linien sich genau über einander schieben, erzielt werden dadurch, daß ich auf die doppelt gesehenen Endpunkte derselben beide Gesichtslinien einrichte, sie dadurch zur deutlichen Wahrnehmung bringe und vereinige. Bringt man zwei ungleich lange horizontal gestellte Gerade auf einer Ebene zu einem gemeinschaftlichen Bilde zur Vereinigung, so erscheint dasselbe schräg durch die Ebene hindurchgesteckt. Nimmt man zwei Gerade von gleicher Länge, so sollte allerdings durch Vereinigung der *symmetrisch* gelegenen Endpunkte eine stereoskopische Anschauung ebenfalls erzielt werden; bis jetzt aber kann ich die Neigung, die identisch

gelegenen Endpunkte zu combiniren, nicht hinreichend überwinden.

Die Existenz von Größendifferenzen in den stereoskopischen Zeichnungen nach Art des Unterschiedes zwischen BB' und AA' kann man durch directe Messung leicht nachweisen.

Diese zahlreichen Thatsachen beweisen ganz evident die Richtigkeit der obigen Theorie von Brücke. In Bezug auf das am häufigsten, auch noch in neuester Zeit von Panum¹⁾ dagegen geltend gemachte Experiment von Dove, welcher selbst bei der eminent kurzen Beleuchtung durch den elektrischen Funken einen stereoskopischen Effect beobachtete, ist zu bemerken, daß vorläufig die Beweiskräftigkeit noch zu demonstrieren ist. Complicirte Zeichnungen, wie sie wahrscheinlich genommen wurden, können natürlich nichts beweisen, da hier noch die unten anzuführenden Momente zur Wahrnehmung des Körperlichen mit in Wirksamkeit treten.

Nachdem uns somit die große, bereits früher bekannte Wichtigkeit der Veränderungen der Convergenzwinkel für die körperliche Anschauung entgegengetreten, will ich noch hinzufügen, daß diese Veränderungen für sich allein zur Producirung eines körperlichen Effectes nicht genügen; es gehört dazu gleichzeitig noch die Existenz von wahrnehmbaren Doppelbildern und die Möglichkeit, sie zu einfachen zu vereinigen. Wie wichtig zunächst jene sind, beweist folgendes Experiment. Spannt man vor einem weißen Hintergrunde drei hinreichend lange schwarze Fäden parallel so auf, daß der mittlere sich 5 bis 8^{mm} hinter oder vor der Ebene der beiden äußeren, etwa um 10^{mm} von einander entfernten befindet, und betrachtet sie in einer solchen Lage, daß sie parallel der Medianebene des Körpers stehen, so nimmt man eine bedeutende Tiefendistanz wahr; diese verschwindet indess gänzlich oder fast gänzlich, wenn man die Fäden um 90° dreht, also senkrecht auf die Medianebene stellt. Mag man bei der letzteren Stellung irgend

1) Physiol. Untersuch. über das Sehen mit zwei Augen.

welchen Faden fixiren, immer erscheinen die Doppelbilder je eines der beiden anderen über einander geschoben, ihre Wahrnehmung ist also unmöglich; in der ersten Stellung zeigen sie dagegen einen bedeutenden seitlichen Abstand. Die Richtigkeit dieser Erklärung erweist sich dadurch, daß der angegebene Unterschied zwischen den beiden Stellungen verschwindet, wenn man auf den Fäden einzelne Punkte markirt (etwa durch Aufkleben kleiner Papierstückchen); die Doppelbilder der letzteren gelangen natürlich in allen Stellungen leicht zur Wahrnehmung. — Da uns die Möglichkeit fehlt, unseren Gesichtslinien eine verticale Divergenz zu geben, die eine nach oben, die andere nach unten aus der Visirebene zu entfernen, so können wir vertical verschobene Doppelbilder nicht zur Vereinigung bringen, sondern nur solche mit horizontaler Verschiebung. Diese zweite Anforderung an die Doppelbilder ergibt sich schon aus den Experimenten unter 4); man überzeugt sich am leichtesten davon bei der stereoskopischen Betrachtung einfacher Zeichnungen, so der obigen Kreise mit radiär gestellten Pfeilen oder auch nicht schattirter, stereoskopischer Zeichnungen eines Cylinders.

Ein anderes bis jetzt in der Physiologie des körperlichen Sehens fast gar nicht berücksichtigtes und dennoch äußerst wichtiges Mittel ist die *Perspective*; die einfache Betrachtung einer stereometrischen Figur beweist die Wichtigkeit derselben. Wir gehen bei der perspectivischen Betrachtung der Körper von der Erfahrung aus, daß an ihnen die geraden Linien factisch meist rechte Winkel, die krummen Linien Kreise bilden. Nehmen wir daher an ihren Bildern auf unserer Netzhaut andere Winkel oder andere Curven wahr, so verlegen wir die betreffenden Linien so weit diesseits oder jenseits unserer Normalebene, als die Abweichung von jenen einfachen Formen verlangt, d. h. in eine solche Lage, von welcher aus die senkrechte Projection eines rechten Winkels oder Kreises auf unsere Netzhaut dieselbe Abweichung ergeben würde. Offenbar entsprechen nun je einer bestimmten Abweichung hinsicht-

lich der Projection auf unsere Netzhaut zwei reelle Lagen eines rechten Winkels (resp. Kreises), eine diesseits, die andere jenseits der Normalebene. Demgemäß müssen wir auch bei bloßer Anwendung der Perspective eine Verlegung in beide Lagen möglich machen, ja ohne Hinzuziehung neuer Mittel zwischen beiden nicht entscheiden können. Um dieses zu bestätigen, brauche ich nur an die bekannte Erfahrung zu erinnern, daß wir rein stereometrische Zeichnungen stets in einer doppelten Weise körperlich sehen können. Ein Würfel z. B. erscheint uns bald aus der Ebene der Zeichnung hervorzuragen, bald sich hinter dieselbe zu erstrecken. Ziehen wir eine Lage vor, so sind noch andere Momente zur Beurtheilung des Körperlichen mit in Wirksamkeit. Am deutlichsten beobachtet man begreiflicherweise die Doppelsinnigkeit bei der Ausschließung eines Auges. Hierbei kann man auch am bequemsten Bewegungserscheinungen in der Tiefe mittelst der Perspective beobachten, so z. B. durch successive Veränderungen der Winkel in den Zeichnungen.

Ein drittes wichtiges Moment bildet die *Beleuchtung* oder die Vertheilung und Intensität von Licht und Schatten, und muß ich hier der Behauptung Ludwig's ¹⁾ entgegentreten, daß »sie keinesfalls einen Einfluß gewinnt innerhalb der deutlichen Sehweite.« Mir ist es möglich zu pseudoskopiren durch bloße Veränderung der Beleuchtung. Verschaffe ich mir ein gemeinschaftliches Bild von zwei neben einander gelegenen, gleichgeformten Uhrschaalen, schneide durch eine Scheidewand die directe Beleuchtung von einer mir gegenüber befindlichen Lichtquelle ab, beleuchte aber beide durch einen vor meine Brust gehaltenen Spiegel, so erscheint mir das gemeinschaftliche Bild convex, wenn mir die Schalen ihre Concavität, concav, wenn ihre Convexität zukehren.

Fernere Mittel zur Beurtheilung der Tiefe sind alsdann die Accomodation (Czermak) und die relative Größe des Netzhautbildes; weiter kommen noch manche andere

1) Lehrbuch der Physiologie 2. Auflage.

Momente von geringerer Wirksamkeit hinzu, so z. B. das Verdecktwerden eines Gegenstandes durch den anderen u. s. w.

Sämmtliche angeführten Mittel können nun in den verschiedensten Combinationen einander unterstützend oder einander hemmend ihre Wirkung äufsern. Unser Urtheil wird sich dann nach der Stärke der einzelnen, andererseits nach unserer Aufmerksamkeit auf dieselben bestimmen lassen. Einen Widerstreit unter ihnen führt vielleicht am passendsten folgendes Experiment vor Augen. Befestigt man auf einer Drahtstange concentrisch gestellte Kreise, und fixirt den gemeinschaftlichen Mittelpunkt mit beiden Augen aus geringer Entfernung in einer Sekundärstellung, so erscheint die Figur wegen der S. 72 angedeuteten Abplattung der Kreise in verticaler Richtung mittels der Perspective als flacher Kegelmantel; diese Krümmung tritt aber weit stärker hervor in einer Tertiärstellung, ja es erscheint jetzt die gerade Drahtstange durch diesen Kegel schief hindurchgesteckt und zwar bei einer Tertiärstellung nach oben mit seiner obern Hälfte diesseits, bei einer Tertiärstellung nach unten jenseits der Fläche des Kegelmantels. Achtet man jetzt scharf auf die Durchschnittspunkte, so beobachtet man nach einiger Zeit eine Knickung der Kreise an diesen Stellen (um der unmittelbaren Deckung an diesen Punkten Rechnung zu tragen).

Eine einfache Betrachtung der Verhältnisse lehrt aber, dafs bei der oben besprochenen Verziehung eines ebenen Sternes in einer Tertiärstellung nur ein körperliches Moment zur Wirksamkeit kommt, nämlich die Veränderung der Convergenzwinkel und Vereinigung von Doppelbildern. Sämmtliche Sternstrahlen geben bei scharfer Fixation des Mittelpunktes Doppelbilder und zwar kreuzen sich je zwei Doppelbilder gerade in dem Mittelpunkte. Verrücke ich nun meinen Fixationspunkt auf der Meridianlinie, so werden die Kreuzungspunkte der Doppelbilder nicht mehr in einen einzigen zusammenfallen, sondern sich je auf ihrem zugehörigen Sternstrahl verschieben, und zwar für eine Ter-

tiärstellung nach oben bei Fixation eines Punktes diesseits des Sternmittelpunktes oberhalb, im entgegengesetzten Falle unterhalb der Horizontalen. Diese Kreuzungspunkte stellen dar die Durchschnittspunkte eines jeden Sternstrabes mit den successiv im Raume producirt Normalflächen. Nach S. 33 verlege ich nun die zu einer bestimmten Normalfläche gehörigen Durchschnittspunkte in eine Ebene, die sämtlichen successiv gewonnenen Durchschnittspunkte werde ich also versetzen auf eine Fläche, welche eine ungefähr gleiche, aber entgegengesetzte Krümmung besitzt wie eine der producirt Normalflächen. Ist diese Erklärungsweise richtig, so ergeben sich folgende Consequenzen: 1) kann bei irgend welcher Drehung des Sternes um seine Horizontale nie eine wesentlich abweichende Dislokation eintreten, da die successiven Kreuzungspunkte der Doppelbilder ihre relative Lage zu einander in derselben Weise beibehalten; 2) knicke ich den ebenen Stern in dem verticalen Strahl, so werden jetzt zwei Sternstrahlen vollkommen in der ersten Normalfläche liegen, also im Fixationspunkt senkrecht erscheinen, die übrigen Strahlen müssen dann zu beiden Seiten jener beiden wiederum eine der Krümmung der Normalflächen entgegengesetzte Dislokation darbieten.

Ferner begreift sich jetzt leicht, daß eine Verziehung in den horizontalen Sterntheilen nur mit großer Schwierigkeit erlangt werden kann, da die starke Krümmung der horizontalen Theile der Normalflächen eine starke Verrückung des Fixationspunktes verlangen würde, um neue Durchschnittspunkte mit neuen Normalflächen zu produciren; weiter erklärt es sich, daß die KCK' (Fig. 4 Taf. II) entsprechenden Theile unseres Doppelkegelmantels ganz außer Betracht fallen müssen, da auf diesen Theilen gelegene Punkte ihre Bilder auf *symmetrischen*, nicht identischen Netzhauttheilen entwerfen.

Bei der Betrachtung von Körpern muß die Verrückung des Fixationspunktes auf der Medianlinie denselben großen Effect, dieselbe Wirkungsweise haben. Hierbei werden wir allerdings das Zusammenfallen der Doppelbilder nicht beob-

achte
exce
men
werd
vera
Exce
begr
zunä
liche
den
auf
mit
Auf
Aus
uns
für

Ric
Fes
wir
den
tät
lini
die
per
lich

bli
(§
de

achten durch die Punkte des directen Sehens, sondern durch excentrisch gelegene Netzhautpunkte. Da aber das Zusammenfallen von Doppelbildern ziemlich scharf beobachtet werden muß, um solche präcisirte Raumvorstellungen zu veranlassen, so werden nur Netzhautpunkte mit geringer Excentricität in Betracht kommen können. Doch wird man begreifen, daß durch Beurtheilung der dem Fixationspunkt zunächst gelegenen Punkte eines Körpers eine scharfe räumliche Vorstellung auch für die entfernteren gewonnen werden kann, wenn wir über die Beziehungen dieser zu jenen auf sonstige Weise schon im Klaren sind; liegen sie z. B. mit jenen in geraden Linien, so ist die scharfe körperliche Auffassung vollkommen gegeben. Mittelst einer geringen Ausdehnung des Bereiches der scharfen Wahrnehmung auf unseren Netzhäuten sind wir also im Stande, große Effecte für die körperliche Anschauung zu erzielen.

Nach allen diesen Betrachtungen muß man wohl die Richtigkeit der oben (S. 81) aufgestellten Principien zur Feststellung der Punkte auf den Richtungslinien, in welche wir die Gesichtseindrücke lokalisiren, zugeben. — Was noch den innigen Zusammenhang, um nicht zu sagen, die Identität der Richtungsstrahlen der Lichtkegel und der Richtungslinien der Lokalisation anbelangt, so sey hier noch gestattet, die Vermuthung auszusprechen, daß wahrscheinlich die Licht percipirenden Elemente der Netzhaut, die Stäbchen, sämmtlich ihre Längsaxe gerichtet haben nach dem Kreuzungspunkt.

Zum Schlusse möge es noch erlaubt seyn, einen Ueberblick über die Größe der oben erwähnten Raddrehungen (§) in den Tertiärstellungen bei Fixation eines Punktes in der Medianebene zu geben.

$f =$ Neigg.	70	80	90	100	110	120	130	150	175	200	230
+40°		4° 44'		3° 48'	4° 29'		2° 44'		2°	3°	0° 56'
+30°		3° 25'	3° 4'	2° 47'	2° 26'	2° 15'	2° 3'	1° 51'	1° 22'	1° 1'	0° 50'
+20°		2° 26'	1° 57'	2°	1° 54'	1° 48'	1° 45'	1° 30'		0° 56'	0° 35'
+10°				1° 16'	0° 59'	0° 44'	0° 38'		0° 29'		0° 20'
Horizont.			1° 10'		0° 56'		0° 50'	0° 35'	0° 41'	0° 26'	0° 18'
—10°	1° 45'	1° 25'		0° 50'			0° 38'			0° 23'	0° 15'
—20°				0° 20'		0° 23'				0° 15'	0
—30°		0° 44'		0	0	0	0	0		0	0
—35°	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	—0° 6'
—40°	—0° 56'		—0° 50'	—0° 33'	—0° 20'	—0° 18'	—0° 18'	0	0	0	—0° 18'
—50°	—2° 41'		—1° 48'	—1° 34'							—0° 38'
—60°				—2° 12'							

Note I. Stellt in Fig. 8 Taf. II A den Kreuzmittelpunkt, AC den horizontalen Kreuzschenkel, ACD die Kreuzebene, BGF die brechende Ebene der Hornhaut, AB die Gesichtslinie dar, so soll die Ebene $FBAC$ senkrecht auf ADC , die Ebene $GBAD$ senkrecht auf BGF stehn, dann bildet also $GBAD$ die Brechungsebene, innerhalb welcher die Linie AB dem Einfallslot um die Differenz $\gamma' - \gamma$ nach BH zugelenkt wird. Bezeichnen wir nun den Winkel, welchen beide Ebenen auf der Kreuzebene abschneiden, mit α und $\angle BAC$ mit $R - \varphi$, so ergibt das rechtwinklige sphärische Dreieck CDE (mit $\angle C = 90^\circ$): $\operatorname{tg} E = \frac{\operatorname{tg} \alpha}{\cos \varphi}$; ferner das Dreieck GFE (mit $\angle G = 90^\circ$): $\operatorname{tg} GF = \operatorname{tg} E \sin GE$, endlich das Dreieck GFH (mit $\angle G = 90^\circ$):

$$\operatorname{tg} H - \operatorname{tg} \alpha' = \frac{\operatorname{tg} GF}{\sin GH} = \frac{\operatorname{tg} \alpha}{\cos \varphi} \cdot \frac{\sin GE}{\sin GH}.$$

Da nun $GE = 90^\circ - \gamma'$ und $GH = 90^\circ + \gamma$ (der Brechungscoefficient der Hornhaut $n = 1,336$), so folgt

$$\operatorname{tg} \alpha' = \frac{\operatorname{tg} \alpha}{\cos \varphi} \sqrt{\frac{1 - n^2 \sin^2 \gamma}{1 - \sin^2 \gamma}} \quad \dots \quad (1).$$

α' bezeichnet den Winkel, um welchen das Kreuz in seiner Ebene zu drehen ist, damit der horizontale Schenkel in die Brechungsebene fällt, somit die Winkelverziehung verschwindet, bei mir 45° , α ist alsdann $= 45^\circ - \frac{\beta}{2}$ und hiermit ist γ zu berechnen.

Note II. Stellt (Fig. 3 Taf. II) $MKK'O$ eine Ebene dar, so ist in den sphärischen Dreiecken DCE und GFH $\angle H = \angle E$. Da nun $\angle EC = 90^\circ + \varphi$ und $\angle HF = 90^\circ - \varphi$, ferner $\angle C = \angle F - \alpha$, so

$$\operatorname{cotg} \xi \cos \varphi = \operatorname{cotg} E \sin \alpha - \sin \varphi \cos \alpha$$

$$\operatorname{cotg} \xi' \cos \varphi = \operatorname{cotg} H \sin \alpha + \sin \varphi \cos \alpha$$

folglich

$$\operatorname{cotg} \xi' = \operatorname{cotg} \xi + 2 \operatorname{tg} \varphi \cos \alpha \quad \dots \quad (2).$$

Note III. Um die Berechnung des Kegelmantels genau zu machen, muß ich die Schiefstellung der Hornhäute einerseits und die Neigung der Tangentialebene der Netzhäute gegen eine auf der Medianlinie senkrechte Ebene andererseits berücksichtigen. Suche ich also in einer solchen Ebene die Durchschnittslinien der Richtungsebenen nach ihrem Austritt aus dem Auge, so lege ich am einfachsten jene Ebene wieder durch die beiden Kreuzungspunkte K, K' (Fig. 9 Taf. II), und in derselben durch den Mittelpunkt der Grundlinie M ein Coordinatensystem. Dann ergeben sich für die beiden Durchtrittslinien (DK und DK') identischer Richtungsebenen die Formeln:

$$\left. \begin{array}{l} y = m x + d \\ y = m, x - d \end{array} \right\} \quad \dots \quad (3).$$

In einer Tertiärstellung zeigen nun (nach S. 16) je zwei identische Richtungsebenen nicht dieselbe Neigung gegen die Visirebene, sondern die eine

gleich $\alpha' + \xi$, die andere $\alpha' - \xi$; diese Flächenwinkel werden nach dem Austritt aus dem Auge in der auf der Medianlinie senkrechten Ebene W Winkel abschneiden, deren GröÙe sich aus Formel (1) bestimmt; somit haben die Richtungsconstanten die Werthe:

$$m = \operatorname{tg}(\alpha' - \xi) \cos \varphi \sqrt{\frac{1 - \sin^2 \gamma}{1 - n^2 \sin^2 \gamma}}$$

$$m_1 = \operatorname{tg}(\alpha' + \xi) \cos \varphi \sqrt{\frac{1 - \sin^2 \gamma}{1 - n^2 \sin^2 \gamma}}$$

Setzen wir:

$$\cos \varphi \sqrt{\frac{1 - \sin^2 \gamma}{1 - n^2 \sin^2 \gamma}} = \lambda,$$

so bekommen wir aus (3) als Ort der Durchschnittspunkte von DK und DK' :

$$\lambda^2 x^2 - 2d\lambda x \operatorname{ctg} 2\xi + y^2 = d^2 \quad (4).$$

Die gesuchte Curve ist also eine Ellipse, deren Mittelpunkt um $\frac{d \operatorname{ctg} 2\xi}{\lambda}$ von M absteht, deren kleine Axe $b = \frac{d}{\sin 2\xi}$, deren große Axe $a = \frac{d}{\lambda \sin 2\xi}$.

Um nun mit Hülfe dieser Ellipse den Winkel μ zu bestimmen, nehme ich noch den Mittelpunkt der Grundlinie als Scheitel der Ellipse (die wahre Entfernung zwischen beiden beträgt höchstens 3^{mm} bei einer großen Axe a von 250^{mm}); ich habe alsdann mittels der Scheitelgleichung, wenn ich noch $y = x \operatorname{tg} v$ setze:

$$a^2 y^2 = b^2 (2ax - x^2) = a^2 \operatorname{tg}^2 v x^2$$

$$x = \frac{2ab^2}{a^2 \operatorname{tg}^2 v + b^2}.$$

Da nun $MD = \frac{x}{\cos v}$, so ist $\operatorname{tg} \mu = \frac{MD}{f} = \frac{x}{f \cos v}$ zu berechnen.

Für den Kreis ergibt Fig. 4 Taf. II:

$$MC = \frac{d}{\operatorname{tg} \xi}, \quad MD = MC \cos v,$$

$$\text{also } \operatorname{tg} \mu = \frac{d \cos v}{f \operatorname{tg} \xi}.$$

V. *Krystallographische Beiträge;*
 von Dr. G. vom Rath in Bonn.

Für den Krystallographen sind gleich wichtig die beiden Klassen der unorganischen Einzelkörper — die Mineralien und die Producte chemischer Laboratorien. Die genaue Formkenntniß dieser letztern dient nicht allein dem Chemiker zur Erkennung seiner Verbindungen, sondern ist eine unentbehrliche Grundlage für die Untersuchungen des Physikers. In der Krystallform treten die Eigenschaften der Materie in die Erscheinung. Der Zusammenhang ist klar für die physikalischen Eigenschaften; unzweifelhaft aber unerforscht ist er in Hinsicht der chemischen Zusammensetzung. Hier herrschen die beiden großen Thatfachen, die Isomorphie und die Heteromorphie. Welches aber die Grenzen ihrer gegenseitigen Herrschaft seyen, wie sie ihre Gebiete durchdringen, ist unbekannt. Auf der Lösung dieser Fragen beruht die Erkenntniß des Zusammenhanges von der Form und Mischung.

Den größten Theil der untersuchten Krystalle übergab mir Professor Baumert, welchem ich für diese freundschaftliche Unterstützung aufrichtigen Dank sage. Die Messungen wurden mittelst eines einfachen Oertling'schen Reflections-Goniometer ausgeführt.

I. Parabansäure $C_6 H_2 N_2 O_6$.

Die folgenden Messungen beziehen sich auf eine Parabansäure, die nicht nach dem gewöhnlichen Verfahren durch Einwirkung von Salpetersäure auf Harnsäure, sondern durch freiwillige Umsetzung des Alloxans erhalten wurde. Prof. Baumert theilte mir über die Entstehung und das chemische Verhalten der von ihm dargestellten Parabansäure-Krystalle Folgendes mit: „Das Alloxan ist bekanntlich durch verschiedene Einwirkungen sehr leicht zersetzbar. Schon Gregory beobachtete, daß das wasserhaltige Alloxan beim

längern Aufbewahren sich theilweise in eine Flüssigkeit und Krystalle, die nicht mehr Alloxan waren, verwandelt hatte (Vergl. Annalen der Chemie und Pharmacie Bd. 87, S. 126). »Als ich sie, so sagt er, untersuchte, fand ich kein Alloxan mehr, sondern eine Menge des reinsten Alloxantins, sodann einen schön krystallisirten Körper (*B*), der weder Alloxan noch Alloxantin ist und eine große Menge eines dritten noch löslichen Körpers (*C*), welcher stark sauer reagirt«. Die chemische Natur der Körper *B* und *C* hat Gregory, so weit mir bekannt, nicht näher ermittelt.

»Meine Aufmerksamkeit wurde zum ersten Male vor etwa fünf Jahren auf diesen Gegenstand gelenkt, als mir Prof. Duflos eine ähnliche von ihm gemachte Beobachtung mittheilte. Die freiwillige Umsetzung des Alloxans war aber in diesem Falle von einer vollständigen Zertrümmerung der fest verschlossenen Flasche begleitet gewesen, so daß nur geringe Mengen der neu gebildeten Producte gesammelt werden konnten. Unter diesen liefs sich Alloxantin mit Leichtigkeit nachweisen.«

»Im vorigen Sommer hatte ich Gelegenheit diese Umwandlung an einem Alloxan-Präparate sich wiederholen zu sehen, das erst seit einigen Wochen dargestellt und aus der warm gesättigten, noch etwas Salpetersäure enthaltenden Lösung in sehr großen Krystallen angeschossen war. Die Zersetzung war auch diesmal mit explosionsartiger Gewalt erfolgt, denn ich fand nicht nur die Flasche, welche zum Aufbewahren des Alloxans gedient hatte, bis auf das untere Drittheil zu kleinen Splittern zerschmettert, sondern noch andere in der Nähe befindliche Präparatengläser arg beschädigt. Der Ueberrest der Flasche enthielt eine roth gefärbte, stark sauer reagirende Flüssigkeit, untermischt mit undeutlichen gelblichen Krystallen, die nach ihrer Reinigung die charakteristischen Reactionen des Alloxantins zeigten. Als die saure Flüssigkeit einige Tage unter einer Glocke über Aetzkalk gestanden hatte, schieden sich Krystalle aus. Sie wurden durch zweimaliges Umkrystallisiren rein erhalten. Ihre chemische Untersuchung, deren wesentliche Er-

gebnisse ich hier mittheile, läßt keinen Zweifel, daß sie Parabansäure sind.»

»Sie reagiren stark sauer, lösen sich leicht in Wasser, schmelzen beim Erhitzen unter Ausstofsen eines stechenden nach Blausäure riechenden Dampfes, und hinterlassen eine schwer verbrennliche Kohle. In verdünnter wässriger Lösung mit Ammoniak neutralisirt, geben sie mit Kalksalzen sogleich keine Fällung; letztere tritt aber nach einiger Zeit, schneller beim Erwärmen ein. Der gebildete Niederschlag löst sich leicht in Salzsäure, schwieriger in Essigsäure. In concentrirter wässriger Lösung scheiden sich bei Zusatz von Ammoniak nadelförmige Krystalle von oxalursauem Ammoniak aus. Ich habe aus dem oxalursauem Ammoniak die entsprechende Silberverbindung dargestellt und diese analysirt: 0,3085 Grm. Substanz hinterließen nach dem Verbrennen 0,1395 Grm. Silber = 45,21 Proc. Die Theorie verlangt 45,19 Proc. Silber.«

»Ein anderer Theil der Säure wurde in Wasser gelöst und mit kohlen-sauem Baryt bis zur erfolgten Neutralisation erwärmt. Nach dem Erkalten des Filtrats schied sich ein krystallinischer Körper ab, der wie die mikroskopische Untersuchung zeigte, aus rhombischen Tafeln bestand. Dieses Barytsalz ist in kaltem Wasser schwer löslich und enthält kein Krystallwasser.«

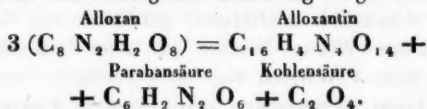
0,475 Grm. bei 100° getrocknete Substanz gaben 0,276 Grm. BaO SO_3 .

0,397 Grm. bei 100° getrocknete Substanz gaben 0,2225 Grm. Kohlensäure und 0,064 Grm. Wasser.

Rechnet man zu der direct gefundenen Kohlensäure die bei dem Baryt zurückgebliebene (0,0437 Grm.), so erhält man folgendes Resultat der Analyse:

	Berechnet	Gefunden.
C_6 — 36	18,0	18,2
H_3 — 3	1,5	1,7
N_2 — 28	—	—
Ba — 68,5	34,3	34,1
O_8 — 64	—	—
199,5	100	100

Dies entspricht der Zusammensetzung des oxalursäuren Baryts. Berücksichtigt man die freiwillige Umsetzung des Alloxans begleitende Explosion, so läßt sich die gleichzeitige Bildung von Kohlensäure mit großer Wahrscheinlichkeit voraussetzen. Der Zersetzungsproceß kann unter dieser Annahme durch folgende Gleichung dargestellt werden:



Es würde dies die schon von Fehling (Vergl. chemisches Handwörterbuch 2. Auflage, Artikel Alloxan) ausgesprochene Vermuthung bestätigen.

Krystallsystem, zwei- und eingliedrig, (monoklinisch); S. Fig. 1 bis 8 Taf. III. Ausgezeichnet durch die nahe symmetrische Ausbildung der vorderen und hinteren Seite des Krystalls.

Axen-Verhältniß:

$$a : b : c = 1,301318 : 1 : 0,616326 {}^1).$$

Die Axe a neigt sich nach vorne abwärts, so daß der Winkel der Axen a und c vorne oben beträgt $92^\circ 54' \frac{1}{2}$. Die Axenfläche beträgt demnach $2^\circ 54' \frac{1}{2}$.

Folgendes sind die von mir beobachteten Flächen nach der Bezeichnung von Weiss und derjenigen von Naumann:

1. Flächenpaare und Einzelflächen mit den Zeichen (∞c)
 rhombisches Prisma $l = (a : b : \infty c) = \infty P$
 rhombisches Prisma $m = (a : 2b : \infty c) = \infty P2$
 Querfläche $a = (a : \infty b : \infty c) = \infty \bar{P} \infty$
 Längsfläche $b = (b : \infty a : \infty c) = \infty \bar{P} \infty$
2. Einzelflächen der Endigung mit dem Zeichen (∞b)
 vordere schiefe Endfläche $P = (a : c : \infty b) = -\bar{P} \infty$
 hintere Gegenfläche $x = (a' : c : \infty b) = \bar{P} \infty$
 sehr steile hintere Schiefendfläche $z = (\frac{1}{\sqrt{1}} a' : c : \infty b) {}^2)$
 $= 21 P \infty$

1) Axe a läuft auf den Beschauer zu, b an ihm vorbei, c steht senkrecht.

2) Ich verhehle mir nicht, daß diese Flächenformel auffallend und der

3. Flächen aus Diagonalzone von P und x ,vorderes Augit artiges Flächenpaar $0 = (a:b:c) = -P$ hinteres Augit-artiges Flächenpaar $0' = (a':b:c) = P$

Das Verhältniß der Axen und die Axenschiefe wurden berechnet aus den gemessenen Neigungen:

der Flächen des rhombischen Prismas $m:m = 113^\circ 58'$

vorne, (Mittel aus 10 Messungen),

der vordern Schiefendfläche P zur Querfläche $a = 117^\circ 42'$

(Mittel aus 32 Messungen),

der hintern Gegenfläche x zur Querfläche $a = 112^\circ 57'$

(6 Messungen).

Ich setze neben einander die aus den angegebenen Elementen berechneten Winkelwerthe und die gemessenen. Die in Klammern stehende Zahl hinter den gemessenen Neigungen bedeutet die Anzahl der meist an verschiedenen Krystallen ausgeführten und zum Mittel hinzugezogenen Messungen:

	Berechnet.	Beobachtet.
$m:m$	$= 66^\circ 2'$	—
$m:a$	$= 146 \ 59$	$147^\circ 6' (6)$
$m:b$	$= 123 \ 1$	—
$l:l$ (über a)	$= 75 \ 9$	—
$l:l$ (über b)	$= 104 \ 51$	—
$l:a$	$= 127 \ 34\frac{1}{2}$	$127 \ 34 (9)$
$l:b$	$= 142 \ 25\frac{1}{2}$	$142 \ 27 (28)$
$m:l$	$= 160 \ 35\frac{1}{2}$	$160 \ 30 (2)$
$o:o$	$= 122 \ 45\frac{1}{2}$	$122 \ 14 (4)$
$o:P$	$= 151 \ 22\frac{3}{4}$	$151 \ 10 (17)$
$o':o'$	$= 120 \ 50\frac{3}{4}$	$120 \ 51 (15)$
$o':x$	$= 150 \ 25\frac{1}{2}$	$150 \ 26 (7)$
$o:o'$	$= 136 \ 5\frac{3}{4}$	$136 \ 4\frac{1}{2} (10)$
$o':P$	$= 123 \ 28$	$123 \ 32 (9)$
$o:a$	$= 114 \ 5$	$114 \ 5 (6)$

Sprung zwischen den Coëfficienten der beiden hintern Endflächen ($1:\frac{1}{11}$) unvermittelt ist. Die Fläche z für eine bloße Störung oder zufällige Brechung der Querfläche zu halten, verbieten an 9 Krystallen angestellte, übereinstimmende Messungen.

	Berechnet.	Beobachtet.
$o : b$	$= 118^{\circ} 37\frac{1}{4}'$	$118^{\circ} 41' (6)$
$o : m$	$= 127 \quad 6$	—
$o : l$	$= 128 \quad 55$	—
$o' : a$	$= 109 \quad 49$	—
$o' : b$	$= 110 \quad 34\frac{1}{2}$	$119 \quad 26 (8)$
$o' : m$	$= 123 \quad 35\frac{1}{2}$	$123 \quad 54 (1)$
$o' : l$	$= 126 \quad 43\frac{1}{2}$	$126 \quad 47 (2)$
$P : l$	$= 106 \quad 28$	$106 \quad 33 (9)$
$P : m$	$= 112 \quad 56$	
$P : x$ (in Axe c)	$= 129 \quad 21$	$129 \quad 25 (3)$
$P : z$ (über x)	$= 68 \quad 4$	$67 \quad 50 (2)$
$x : z$	$= 118 \quad 43$	$118 \quad 20 (1)$
$z : a$	$= 174 \quad 14\frac{1}{4}$	$174 \quad 17 (9)$

Die Krystalle der Parabansäure (s. Fig. 1 Taf. III) sind stets tafelförmig ausgedehnt, indem die Querfläche a vorherrscht. Die Längsfläche b fehlt niemals. Die beiden verticalen rhombischen Prismen erscheinen nur mit schmalen, oft nur linsenförmigen Flächen. l ist häufiger und meist mehr ausgedehnt als m . Zuweilen fehlt aber auch jede Spur von beiden.

In der Endigung der Krystalle (s. Fig. 2 Taf. III) sind höchst selten die vordere Schiefendfläche P und die hintere Gegenfläche x gleichmäfsig ausgebildet. Niemals vermißt man P , nicht selten x , welches zuweilen auf eine linienförmige Kanten-Abstumpfung reducirt ist. Immer ist P ausgedehnter als x . Umgekehrt verhalten sich in ihrer Ausbildung die beiden augitartigen Flächenpaare. Das hintere o' fehlt nicht leicht, herrscht oft allein auf der hinteren Seite des Krystallendes. Das vordere o bildet oft nur schmale Abstumpfungen der Combinationskanten zwischen P und der Längsfläche b , fällt auch wohl einmal ganz fort. Die sehr steile hintere Schiefendfläche z ist nicht immer vorhanden, doch ist sie auch nicht selten. Sie erscheint theils mit x und dem Paare o' , theils mit ersterem oder letzterem allein, theils ausschliesslich die hintere Seite des Krystallendes bildend.



Die Querfläche a zeichnet sich vor allen anderen Flächen durch ihre matte Beschaffenheit aus. Sie bietet bei Weitem nicht den glänzenden und vollkommenen Spiegel der übrigen Flächen. Legt man einen Krystall mit seiner Tafelfläche a auf einen dunklen Grund und betrachtet ihn genau, so bemerkt man ein Andreas-Kreuz, dessen Arme nach den 4 Ecken der Krystalltafel sich erstrecken. Das Kreuz ist dunkel, da seine durchsichtige Beschaffenheit die Unterlage durchscheinen läßt; der übrige Theil der Fläche ist weiß und undurchsichtig. Diese eigenthümliche Erscheinung, von welcher Fig. 3 Taf. III eine Andeutung geben soll, wird bei keinem der Krystalle vermist. Zuweilen zeigt die Querfläche a eine höchst feine, verticale Streifung. Die Längsfläche b ist an einer besondern Eigenthümlichkeit meist sogleich kenntlich. Sie wird nämlich in ihrer Mitte gewöhnlich von einer tiefen, verticalen Rinne zerschnitten. Dieser Schnitt durchsetzt zuweilen die Fläche von oben bis unten, und dringt parallel zur Querfläche bis nahe zur Mitte ein, so daß alsdann der Krystall wie aus zwei Lamellen gebildet erscheint, welche nur in der Mittellinie parallel der Axe c verwachsen sind. Sie bilden indeß nur einen einzigen Krystall. Die inneren Seiten der Rinne werden durch Krystallflächen gebildet, den verschiedenen Flächen der horizontalen Zone. Fig. 4 Taf. III stellt den Querschnitt durch einen wie beschrieben zertheilten Krystall dar. Beide Erscheinungen, diejenige auf a und die auf b hängen wohl unzweifelhaft mit einander zusammen, und haben ihren gemeinsamen Grund in den Gesetzen des Fortwachsens der Krystalle.

Die vordere Schiefendfläche P besitzt, wie mir scheint, den stärksten Glanz. Zuweilen finden sich auf ihr kastenförmige Vertiefungen. Einmal fand ich auf derselben einen einspringenden Winkel ($= 178^{\circ} 58'$), dessen Kante horizontal lag. Die steile hintere Endfläche z tritt nicht immer allein zwischen x und a auf, sondern unterbricht zuweilen mehrere Male den oberen Verlauf der Fläche a . Die Fig. 5 u. 6 Taf. III stellen naturgetreue sehr vergrößerte Schnitte

durch zwei Krystalle parallel der Axenebene ac dar und werden das Gesagte veranschaulichen. An solchen Krystallen spiegelt die Längsfläche b in ihrer ganzen Länge genau ein. Die schmalen Prismenflächen erscheinen indeß an denselben Stellen wie die Querfläche gebrochen. Eine deutliche Spaltbarkeit geht parallel der Längsfläche, eine weniger deutliche parallel der Querfläche.

Die von mir untersuchten Krystalle der Parabansäure erreichen die Größe von 2 bis $2\frac{1}{2}$ Linie in der Richtung der Axe c , von 1 bis $1\frac{1}{2}$ Linie in der Richtung der Axe b , und $\frac{1}{2}$ Linie nach Axe a . Fig. 7 Taf. III stellt die Linear-Projection eines Parabansäure-Krystalls dar auf die Axenebene ab , ausgeführt nach der zuerst von Quenstedt publicirten Methode.

Die Krystallform der Parabansäure unter Aufstellung derselben chemischen Formel wie oben wurde bereits durch J. Schabus in seiner gekrönten Preisschrift: Ueber die Bestimmung der Krystallgestalten u. s. w. S. 163 ¹⁾, untersucht. Die Schabus'schen Krystalle zeigen eine analoge Flächen-Combination wie die meinigen, was sogleich ins Auge springt, wenn man jene so wendet, daß die basische Endfläche zur Querfläche wird. Fig. 8 Taf. III ist eine Copie der Schabus'schen Zeichnung. r' wird zur vordern Schiefendfläche. In der Täuschung, daß unsere beiderseitigen Untersuchungen zu gleichen Resultaten geführt werden wir noch dadurch bestärkt, daß Schabus die Neigung $r':c$ genau so angiebt, wie ich sie von $P:a$ gefunden ($117^{\circ} 42'$). Auch stimmt die Kante, in welcher das hintere Augit-Paar sich schneidet, überein: $o:o = 120^{\circ} 52'$ entsprechend in meiner Zeichnung $o':o' = 120^{\circ} 50'$. Weiter geht die Uebereinstimmung nicht. Sowohl die Kante des vorderen Augit-Paares ($o':o'$ Schabus) als auch die Neigung der hintern Schiefendfläche zur Querfläche ($r:c$) weichen durchaus ab von den oben angeführten Winkelwerthen. Bei den von Schabus gemessenen Krystallen müßte

1) S. Rammelsberg, die neuesten Forschungen in der krystallographischen Chemie. Berlin 1857, S. 178.

die Axe a sich nach hinten und zwar bedeutend hinabneigen. Vergebens versucht man die von Schabus gemessenen Flächen auf meine Axen-Elemente zurückzuführen. Auf diese bezogen würde Schabus Fläche r die Axe a' in der Entfernung 0,5453 schneiden. An den von mir beschriebenen Krystallen kann sie demnach unmöglich auftreten. Wie dies Räthsel zu lösen, muß ich dahingestellt seyn lassen.

2. Zweifach molybdänsaures Ammoniak. $\text{AmO}, 2\text{MoO}_3, +\text{aq.}$

Dargestellt durch Auflösen von Molybdänsäure in Ammoniak und Eindampfen.

Krystallsystem, zwei- und eingliedrig, (monoklinisch) s. Fig. 9 bis 11 Taf. III. Das Ansehen der Krystalle bald tafelförmig bald prismatisch; in der Zuspitzung zwei augit-ähnliche Flächenpaare. Es verhalten sich die Axenlängen

$$a : b : c = 0,62967 : 1 : 0,29359.$$

Axe a neigt sich nach vorne abwärts, so daß sie mit der Axe c vorne oben den Winkel $91^\circ 12\frac{1}{4}'$ bildet. Die Axenschiefe beträgt demnach

$$1^\circ 12\frac{1}{4}'.$$

Wie die Fig. 9 u. 10 Taf. III es veranschaulicht, finden sich in der horizontalen Zone zwei rhombische Prismen l und s , dazu die Längsfläche b und zuweilen die Querfläche a . Die Endigung wird durch ein vorderes Augit-Paar o und ein hinteres n gebildet. Den Zonenzusammenhang dieser Flächen lehren folgende Beobachtungen:

Die Fläche l bildet oben und unten parallele Combinationsecken mit o und n , welche Flächen fast gerade auf l aufgesetzt sind. Die Fläche n bildet parallele Combinationsecken mit o und s ; hat man überdies durch eine ungefähre Messung ermittelt, daß s das dreifach stärker geschoebene Prisma ist wie l , d. h. daß die langen Diagonalen der Querschnitte jener Prismen sich verhalten wie 3:1, wenn die kurzen Diagonalen gleich sind, so erhält man die Linear-Projection, Fig. 11 Taf. III und folgende Zeichen.

1. Für Flächenpaare und Einzelflächen mit dem Zeichen $\propto c$

rhombisches Prisma $l = (a : b : \infty c) = \infty P$

„ „ „ $s = (a : 3b : \infty c) = \infty P3$

Quersfläche $a = (s : \infty b : \infty c) = \infty \bar{P} \infty$

Längsfläche $b = (b : \infty a : \infty c) = \infty \bar{P} \infty$.

2. Für die Augit-ähnlichen Flächenpaare

vorderes $o = (a : b : c) = -P$

hinteres $n = (\frac{1}{2}a' : \frac{1}{2}b : c) = +2P$.

Die Axen-Elemente wurden berechnet aus folgenden drei Kantenwinkeln

des vorderen Augit-Paares $o : o = 150^\circ 26'$ (Mittel von 25 Messungen)

des rhombischen Prismas $l : l$ an Axe $a = 115^\circ 37'$ (8) desjenigen unter welchen die vordere Augit-Fläche auf die rhombische Prismenfläche, aufgesetzt ist

$o : l = 119^\circ 38'$ (14).

Sogleich ergibt sich, daß o (wie auch n) nicht vollkommen gerade auf l aufgesetzt ist, da der ebene Winkel auf l , welcher beiträgt zur Bildung des körperlichen Ecks (osl) $90^\circ 38'\frac{1}{2}$ mißt.

Wollte man annehmen, jener ebene Winkel sey ein Rechter, so findet sich rückwärts Kante $\frac{o}{l} = 118^\circ 37'$, während der untere Gränzwertb jener 14 Messungen, deren Mittel angegeben, nur bis zu $118^\circ 55'$ hinabgeht.

Aus den mitgetheilten Elementen ergeben sich nun unter Vergleichung der durch Messung gefundenen folgende Kantenwinkel:

	Berechnet	Gemessen
$l : l$ (an Axe b)	$= 64^\circ 23'$	$64^\circ 28'$ (5)
$l : b$	$= 122 \quad 12$	$122 \quad 6$ (20)
$l : b$ nicht anliegend	$= 57 \quad 48$	$57 \quad 32$ (11)
$s : s$ (an Axe a)	$= 156 \quad 17\frac{1}{3}$	$156 \quad 2$ (7)
$s : b$ über l	$= 101 \quad 51\frac{1}{3}$	$102 \quad 4$ (10)
$s : b$ über s und l	$= 78 \quad 8\frac{3}{4}$	$78 \quad 2$ (7)
$s : l$	$= 159 \quad 39\frac{1}{3}$	$159 \quad 39$ (24)

	Berechnet	Gemessen
$s : l$ über s	$= 135^{\circ} 56\frac{3}{4}'$	$135^{\circ} 49' (1)$
$l : a$	$= 147 \ 48$	$147 \ 55 (1)$
$n : n$	$= 133 \ 4$	$133 \ 3 (4)$
$n : o$	$= 115 \ 23$	$115 \ 37 (14)$
$n : o$ über l	$= 76 \ 58\frac{1}{3}$	$76 \ 59 (2)$
$o : b$	$= 104 \ 47$	$104 \ 48 (16)$
$o : b$ über o	$= 75 \ 13$	$75 \ 3 (4)$
$n : b$	$= 113 \ 28$	$113 \ 32 (9)$
$n : b$ über n	$= 66 \ 32$	$66 \ 22 (8)$
$n : l$	$= 137 \ 20\frac{1}{2}$	$137 \ 0 (6)$
$o : s$	$= 117 \ 50\frac{1}{2}$	
$n : s$	$= 133 \ 23\frac{1}{4}$	$133 \ 36 (4)$

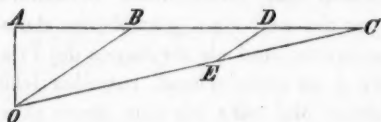
Neigung der Kante $\frac{o}{o}$ zur Axe $c = 64^{\circ} \ 1'$

$\frac{n}{n}$ " " $= 47 \ 37'$

Die Krystalle gewinnen eine tafelähnliche Ausbildung dadurch, daß die Flächen des sehr stark geschobenen rhombischen Prismas s meist breiter sind als diejenigen des Prismas l . Die Längsfläche b ist meist schmal, zuweilen fehlt sie auch. Nur ein einziges Mal habe ich eine glatte glänzende Querfläche a gefunden. In der Endigung herrscht gewöhnlich das vordere Flächenpaar o , welches niemals fehlt. Das hintere Flächenpaar n bildet meist nur schmale Abstumpfungen der scharfen Kanten $\frac{o}{s}$, so daß sich nn bei Anwesenheit der Querfläche a nicht in einer Kante schneiden. Die Flächen n fehlen auch wohl ganz. Sehr selten sieht man das vordere und hintere Flächenpaar im Gleichgewichte ausgedehnt. Die Flächen n sind durchaus glänzend und glatt, geben einfache klare Spiegelbilder. Auch die Flächen o obgleich sie eine sehr feine Streifung parallel ihrer vordern schiefen Kante tragen und nicht so glänzen wie das hintere Flächenpaar, geben gute einfache Bilder. Die Längsfläche b ist perlmutter- und seidenglänzend. Ist sie matt, so braucht man nur die ihm parallel stehende Spaltungsfläche darzustellen, um einen vollkommenen Spie-

gel zu erhalten. Viele Mühe habe ich anwenden müssen, um genügend übereinstimmende Winkelwerthe der rhombischen Prismen zu erhalten, besonders in Bezug auf s , das dreifach stärker geschobene. Eine verticale Streifung bringt oft verwaschene Bilder hervor. Auch muß ich mit Bestimmtheit schliessen, daß hier Unregelmäßigkeiten in den Neigungen sich finden. Auffallender Weise gab bei der Messung die Combinationskante $\frac{s}{l}$ weit übereinstimmendere Resultate als irgend ein anderer Winkel in der horizontalen Zone ¹⁾. Die Neigung $o:l$ liefs sich mit befriedigender

- 1) Es erscheint nicht unwichtig für den oben bezeichneten Fall, der ja bei zwei- und zweigliedrigen (rhombischen) und zwei- und eingliedrigen (monoklinischen) Systemen häufig vorkommen kann, zu deduciren wie aus der gemessenen Combinationskante zweier rhombischen Prismen die Winkelwerthe dieser beiden letztern sofort gefunden werden. Bei dieser Deduction erfreute ich mich des Rathes von Dr. R. Lipschitz.



In nebenstehender Figur sey: $\angle AOB = \varphi$, gleich dem halben vorderen Kantenwinkel des einen Prismas. $\angle AOC = \psi$, gleich dem halben

vorderen Kantenwinkel des anderen Prismas. $ED \neq OB$. Daher $\angle OED = \Omega$, gleich der gemessenen Combinationskante beider Prismen. $AO = a$, $AB = b$, $AC = \mu b$. Nun folgt,

$$\psi - \varphi = 180^\circ - \Omega.$$

$$\operatorname{tg}(\psi - \varphi) = \frac{\operatorname{tg} \psi - \operatorname{tg} \varphi}{1 + \operatorname{tg} \psi \cdot \operatorname{tg} \varphi}.$$

Da nun

$$\operatorname{tg} \psi = \mu \operatorname{tg} \varphi,$$

so ergibt sich

$$\operatorname{tg}(\psi - \varphi) = \frac{\mu \operatorname{tg} \varphi - \operatorname{tg} \varphi}{1 + \mu \operatorname{tg} \varphi \cdot \operatorname{tg} \varphi}.$$

Dieser Ausdruck führt zu einer quadratischen Gleichung; geordnet aufgelöst giebt sie

$$\operatorname{tg}^2 \varphi - \frac{\mu - 1}{\mu \operatorname{tg}(\psi - \varphi)} \cdot \operatorname{tg} \varphi = -\frac{1}{\mu},$$

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{\mu - 1}{2\mu \operatorname{tg}(\psi - \varphi)} \pm \sqrt{\left(\frac{\mu - 1}{2\mu \operatorname{tg}(\psi - \varphi)}\right)^2 - \frac{1}{\mu}}$$

Es sey bemerkt, daß der Werth von μ , d. h. das Tangenten-Verhältniß der halben vorderen Kantenwinkel der beiden Prismen, gemäß

Genauigkeit ermitteln, da die quer gegen die Vertical-Streifung auf l reflectirten Bilder recht scharf sind.

Die Krystalle des zweifach molybdänsauren Ammoniaks besitzen eine vollkommene Spaltbarkeit parallel der Längsfläche b . In dieser Richtung springt wie bei dem Euklas ein Lichtschein aus dem Innern des Krystalls hervor.

Unter der grossen Zahl der mir zur Verfügung stehenden Krystalle sind auch mehrere von tafelförmiger Gestalt, welche nur umgränzt zu seyn scheinen von der Querfläche, der Längsfläche, einer vorderen Schiefendfläche, welche die Kante $\frac{o}{o}$ und einer hintern, welche die Kante $\frac{n}{n}$ abstumpfen würde. Die Querfläche ist stark vertical, die Schiefendflächen parallel ihrer schiefen Diagonalen gestreift. Bei genauerer Bestrahlung überzeugt man sich, dafs bei diesen Krystallen weder die Querfläche, noch die beiden Schiefendflächen wahre Flächen sind, sondern nur den Schein von

den krystallographischen Gesetzen, durch zwei *ungefähre* Messungen so gleich zu bestimmen ist. Der Ausdruck für die $\tan \varphi$ ist zweideutig und zwar liefert er zwei sinnvolle Werthe. Bezeichnen wir mit $\tan \varphi_1$ den einen, mit $\tan \varphi_2$ den andern Werth, so stehen beide in dem Verhältnifs, dafs

$$\tan \varphi_1 \cdot \tan \varphi_2 = \frac{1}{\mu}$$

Den beiden Werthen für $\tan \varphi$ entsprechen auch zwei für $\tan \psi$

$$\tan \psi_1 = \mu \cdot \tan \varphi_1$$

$$\tan \psi_2 = \mu \cdot \tan \varphi_2$$

$$\tan \varphi_2 = \frac{1}{\mu \cdot \tan \varphi_1} = \cotg \psi_1$$

$$\tan \psi_2 = \mu \cdot \tan \varphi_2 = \cotg \varphi_1.$$

Welchen von beiden Werthen für $\tan \varphi$ oder $\tan \psi$ man zu wählen habe, darüber entscheidet sofort eine jener ungefähren Messungen.

Beispiel. $\Omega = 159^\circ 39'$. $\psi - \varphi = 20^\circ 21'$. $\mu = 3$.

Wählt man im Ausdruck für $\tan \varphi$ den positiven Wurzelwerth, so ergibt sich

$$\varphi_1 = 57^\circ 47\frac{1}{2}', \quad \psi_1 = 78^\circ 8\frac{1}{2}'.$$

Aus dem negativen Wurzelwerthe folgt

$$\varphi_2 = 11^\circ 51\frac{1}{2}', \quad \psi_2 = 32^\circ 12\frac{1}{2}'.$$

Welche dieser Werthe zu wählen, kann bei Betrachtung des Krystalls keinen Augenblick zweifelhaft seyn.

solchen haben, dadurch, daß unzählige Male die Prismenflächen s und die Flächenpaare o und n sich wiederholen.

Außer den bisher geschilderten regelmässigen Krystallen fand ich in dem mir übergebenen Glase noch eigenthümliche Krystallgruppen, welche vermuthlich von einer besondern Abdampfung herrührten. Sie bildeten kuglige Aggregate von zahlreichen parallel der Längsfläche tafelförmig gewordenen Krystallen, welche mit ihrer Tafelfläche so aneinander liegen, daß ihre peripherischen Theile sich schneller von der Medianebene (Axenebene ac) der Krystallgruppe entfernen, als die centralen der Axe b näher liegenden Theile. So entstehen auf den Längsflächen dieser Krystallgruppen flach-trichterförmige Vertiefungen.

Während die regelmässigen Einzelkrystalle keine Spur von anderen Flächen als die oben bestimmten zeigen, bieten die Krystallgruppen noch eine interessante Fläche dar, welche leicht durch Zonenbeobachtung zu bestimmen ist. Sie gehört einem vorderen Augitpaare an und stumpft einerseits die Kanten $\frac{o}{b}$ ab, fällt also in die Diagonalzone derselben Schiefendfläche, zu der auch o gehört. Andererseits bildet sie parallele Combinationskanten mit s und n . Die punktirte Linie in der Projectionsfigur Fig. 11 Taf. III stellt diese Fläche dar, der das Zeichen

$$u = (a : \frac{1}{3}b : c) = -3P3$$

zukommt. Diefes Flächenpaar würde in seiner schiefen Kante den Winkel $103^\circ 16'$ messen.

Nachdem ich Messung und Berechnung des zweifach molybdänsauren Ammoniaks vollendet, erfuhr ich, daß von demselben Salz bereits Messungen von Haidinger und Marignac vorhanden. Ihre Resultate liegen mir nur in Rammelsberg's Supplement vor S. 98. Haidinger's und Marignac's Untersuchungen stimmen in wenig befriedigender Weise mit einander überein. Schwerlich beziehen sie sich auf dieselbe Substanz. Auch scheint die Vergleichung der beiderlei Winkel nicht ganz richtig zu seyn. Der von Marignac gemessene Winkel $115^\circ 59'$

bezieht sich auch wohl nicht auf die seitliche Endkante des zwei- und ein-gliedrigen Octaëders o^1 , o'^2 , sondern auf die Combinationskante der beiden Augitpaare o und o'^2 . Dann stimmen Marignac's Messungen auch wohl mit den meinigen überein; Marignac fand:

$$\begin{aligned} o : o &= 150^\circ 24', n : o = 115^\circ 59', l : b = 122^\circ - 123^\circ, \\ n : b &= 113^\circ 45', n : l = 137^\circ 10', o : b = 104^\circ 48'. \end{aligned}$$

3. Benzamid $\begin{matrix} C_{14}H_3O_2 \\ H_2 \end{matrix} \} N.$

Das mir zur Untersuchung übergebene, durch Schmelzung erhaltene Benzamid stellte eine schwach honiggelb gefärbte, krystallinisch-blättrige Masse dar. Auf dieser Masse sitzen, hineinragend in die innere durch Abgießen der noch nicht erstarrten Substanz entstandene Höhlung, sehr kleine wohlausgebildete Krystalle. Ihre Gestalt ist tafelförmig, kaum bis $\frac{1}{10}$ Linie dick. Die Tafel gewöhnlich oblong, nicht in der einen Richtung 2 bis 3, in der andern 1 Linie. Zuweilen erscheint die Tafel zu einer Nadel ausgedehnt, selten quadratisch. Sowohl die lange als auch die schmale Seite der Tafel trägt Zuschärfungsflächen (Fig. 12 Taf. III, bei welcher um die zuschärfenden Flächenpaare deutlicher zu zeigen, die Dicke der Tafel verhältnißmäßig bedeutender ist, als ich es in der Natur gefunden).

Das Krystallsystem zwei- und zweigliedrig (rhombisch). s. Fig. 12 — 15. Es verhalten sich die Längen der Axen $a : b : c = 0,9838 : 1 : 0,2277$.

Das zur Grundform gewählte Rhomben-Octaëder $o = (a : b : c) = P$ Fig. 13 Taf. III mißt in der

vordern oder hintern Endkante	155° 0'
seitlichen Endkante	154 34
Seitenkante	35 59.

Die Basis dieses Octaëders weicht nicht allzusehr von einem Quadrate ab, indem ihre an der Axe a liegenden Winkel $90^\circ 56'$, die an der Axe b liegenden $89^\circ 4'$ messen. In der Projection Fig. 14 Taf. III ist die Grundform durch gestrichelte Linien (o) bezeichnet.

Weder die Grundform noch andere Octaëder habe ich an den Krystallen gefunden, wohl aber folgende Flächen: erstes (zur Grundform) zugehöriges Flächenpaar — verticales rhombisches Prisma

$$m = (a : b : \infty c) = \infty P$$

ein anderes verticales Prisma, dessen Querschnitt bei gleicher Diagonale a mit m , nur eine halb so große Diagonale b besitzt als m ,

$$l = (a : \frac{1}{2} b : \infty c) = \infty \bar{P}2$$

$$\text{Querfläche } a = (a : \infty b : \infty c) = \infty \bar{P} \infty$$

$$\text{Längsfläche } b = (b : \infty a : \infty c) = \infty \bar{P} \infty$$

zweites zugehöriges Flächenpaar, Querprisma,

$$i = (a : c : \infty b) = \infty \bar{P}2$$

Weder das dritte zugehörige Paar, Längsprisma, noch die Geradenfläche habe ich beobachtet.

Die Axen wurden aus folgenden zwei Winkeln berechnet: der Combinationskante des Querprismas und der Querfläche

$$i : a = 103^\circ 2' \text{ (Mittel aus 10 Messungen),}$$

der Combinationskante des ersten verticalen Prismas zur Querfläche

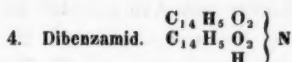
$$m : a = 135^\circ 28' (11).$$

Es betragen die Neigungen:

	Berechnet.	Gemessen.
$m : m$ (vorne)	$= 90^\circ 56'$	—
$l : l$ (vorne) *	$= 53 \ 52$	—
$i : a$ (über i)	$= 76 \ 58$	$77^\circ \ 5' (7)$
$i : i$ (an Axe c)	$= 153 \ 56$	$154 \ 17 (3)$
$i : m$	$= 99 \ 15$	$98 \ 38 (1)$
$l : a$ (über m)	$= 116 \ 56$	$116 \ 35 (1)$
$l : m$	$= 161 \ 28$	$161 \ 29 (1)$
$l : b$	$= 153 \ 4$	$153 \ 24 (1)$
$i : l$	$= 95 \ 52$	—

Eine größere Uebereinstimmung der Winkel liefs sich bei der geringeren Zahl der zum Messen geeigneten Kry-

stalle und ihrer Kleinheit nicht erreichen. Tafelfläche ist stets die Querfläche a . In dieser Ebene sind die Krystalltafeln entweder in der Richtung der Axe b oder der Axe c ausgedehnt. Das eine zeigt die schiefe Projection Fig. 12 Taf. III, das andere die gerade Projection auf die Querfläche Fig. 15. Mit einer ihrer schmalen Seiten sind die Tafeln stets aufgewachsen, daher an einem Ende stets abgebrochen. Zuweilen dehnen sich die Krystalle zu Nadeln aus. Die Längsfläche b ist immer äußerst schmal, fehlt aber gewöhnlich nicht. Unregelmäßig gebogene Tafeln, an die Biegungen der Gyps-Krystalle erinnernd, kommen auch vor. Die Krystalle sind vollkommen spaltbar parallel der Querfläche a , auf welcher Newton'sche Farbenringe erscheinen.



Wie Baumert und Landolt (Ann. d. Chemie und Pharmacie Bd. CXI, S. 5 u. 6) gefunden haben, bilden sich beim Eintragen von mit Aether befeuchtem Kaliumamid in eine Auflösung von Chlorbenzoyl in Aether farblose Krystalle von Benzamid und Dibenzamid, welche gereinigt und durch kaltes Wasser, worin das Dibenzamid fast unlöslich ist, getrennt wurden. Die Krystalle dieses letzteren entstanden durch freiwillige Verdunstung der wässerigen Lösung. Wenn auch im chemischen Verhalten beide Körper die größte Aehnlichkeit zeigen, so sind sie doch keineswegs isomorph. Das Krystallsystem *zwei- und zwei-gliedrig* (rhombisch) s. Fig. 16 u. 17 Taf. III. Die Krystalle sind Combinationen eines Rhombenoctäeders mit einem verticalen Prisma, auf dessen Seitenflächen die Octaëder-Flächen nicht gerade aufgesetzt sind. Andere Flächen kommen nicht vor.

Axen-Verhältniß $a : b : c = 0,9305 : 1 : 1,0690$.

Beobachtete Flächen sind: des

Hauptoctäeders $o = (a : b : c) = P$

verticalen rhombischen Prismas $l = (a : \frac{1}{2} b : \infty c) = \infty P/2$.

Aus der Neigung der Octaëderflächen in seinen schärferen seitlichen Endkanten — $103^{\circ} 45'$ — und aus dem Kantenwinkel des rhombischen Prismas l an der Axe b $123^{\circ} 30'$, welcher der schärfern Endkante des Octaëders anliegt, wurden die Axenlängen berechnet.

	Berechnet	Gemessen
Vordere Endkante des Octaëders o	$= 109^{\circ} 59\frac{1}{4}'$	$109^{\circ} 59'$
Seitenkante des Octaëders	$o = 114 \quad 59$	—
$o : l$	$= 142 \quad 58$	$143 \quad 3$
Querfläche zur anliegenden Octaëderfläche	$128 \quad 7\frac{1}{2}$	$128 \quad 12$
Querfläche zur nicht anliegenden Octaëderfläche	$51 \quad 52\frac{1}{2}$	$51 \quad 55$
An dem Octaëder o beträgt die Neigung der		
scharfen Endkanten zur Axe c	$= 43^{\circ} 5\frac{1}{3}'$	
stumpfen " " "	$= 41 \quad 2\frac{1}{3}$	
Seitenkanten zur Axe a	$= 47 \quad 3\frac{2}{3}$	

Die Krystalle erscheinen stets säulenförmig ausgebildet parallel der Axe c .

Die Querfläche erscheint nicht als Krystallfläche, obgleich man sie bei ihrem häufigen Auftreten leicht für eine solche halten könnte (s. d. cit. Auff. S. 6). Eine sehr vollkommene Spaltbarkeit, wenigstens so vollkommen wie der erste Gypsbruch, stumpft parallel der Querfläche die vordere scharfe Kante des verticalen Prismas ab. Kaum vermag man einen anderen Bruch wahrzunehmen. Die Spaltungsfläche zeigte Perlmutterglanz. Die Krystalle sind zum Theil vollkommen durchsichtig, farblos, bis sechs Linien lang, bis 1 Linie dick, äußerst zerbrechlich.

5. Kaliumplatinessquicyanür, $2(\text{Ka Cy}) + \text{Pt}_2 \text{Cy}_3 + 5\text{aq.}$

Dieses Salz war nach der von Knop angegebenen Methode durch Einwirkung von Chlor auf Kaliumplatinocyanür dargestellt worden.

Krystallisirt im viergliedrigen - quadratischen Systeme. Die Krystalle sind nadelförmig, eine bis drei Linien lang, äußerst dünn, und spiegeln, wenn man sie um die ausge-

zeichnete Axe dreht, stets acht Mal. Jeder dieser Spiegel bildet mit dem benachbarten den gleichen Winkel von 135° , je zwei abwechselnde neigen sich unter 90° . Es folgt daraus, dafs die Nadel durch eine Combination des ersten und zweiten quadratischen Prismas gebildet wird. Eines derselben zeichnet sich gewöhnlich vor dem andern durch gröfsere Ausdehnung seiner Flächen aus. Das eine Ende fand ich stets abgebrochen, das andere durch die gerade Endfläche begränzt. Octaëder oder andere Zuspitzungs-Flächen fehlen, so dafs das Axen-Verhältnifs nicht zu bestimmen ist.

Eine besondere Aufmerksamkeit verdient das Kaliumplatin-sesquicyanür durch seine Farbenerscheinungen. In dieser Hinsicht würde dasselbe zu den schönsten Körpern der Natur gehören, wenn es möglich wäre, gröfsere Krystalle darzustellen. Die Substanz ist durchscheinend, was indess bei der Kleinheit der Krystalle und ihrem vollkommenen Metallglanz nicht ganz leicht wahrnehmbar ist. Beim Hindurchsehen ist die Farbe pistaziengrün, wie die des durchsichtigen Pistazits aus der Dauphine. Beim Daraufsehen im reflectirten Lichte haben die Krystalle eine schwer zu beschreibende Farbe. Sie kommt mit keiner der bekannten metallischen Farben überein — ist noch viel röther als Kupferroth.

Betrachtet man eine Krystallnadel im reflectirten Tageslichte, indem man sie allmählich um ihre Hauptaxe horizontal dreht, so dafs die Drehung oben sich vom Beschauer entfernt, so sieht man die Flächen zuerst beim Emporsteigen mit blutrothem Lichte erglänzen. Je weiter man dreht, um so mehr Gelb mischt sich in das Roth, so dafs die Fläche endlich in rein gelbem Lichte strahlt. In dem Augenblicke, in welchem für das Auge die Fläche sich zu einer Linie verkürzt, blitzt sie nochmals mit grünem Lichte auf. Betrachtet man nun dieselbe Fläche, indem man sie um eine Axe dreht parallel der Combinationskante jener Fläche und der Endfläche, so zeigt der rothe Glanz sich stetig, keinerlei Veränderung unterworfen. Diese Erscheinungen bieten gleichermalsen alle acht Prismenflächen

dar. Von denselben unterscheidet sich wesentlich die Endfläche. Sie hat den stärksten Glanz, so daß ich sie noch recht gut messen konnte, ob sie gleich mit dem bloßen Auge nur selten wahrzunehmen war. Ihr Glanz ist indess rein weiß.

6. Nitrophenyloxyd-phosphorsaures Kali $\text{C}_{12}\text{H}_4(\text{NO}_2)_2\text{O}\} \text{PO}_3 + \text{aq.}$

Eine neue Verbindung von Prof. Baumert dargestellt durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Kali aus wässriger Lösung.

Krystallsystem zwei- und zweigliedrig (rhombisch) Fig. 18 u. 19 Taf. III.

Axenverhältniß: $a : b : c = 0,7194 : 1 : 0,5462$

Die feinen nadelförmigen Krystalle lassen folgende Flächen beobachten:

Rhombisches Prisma	$l = (a : \frac{1}{2}b : \infty c) = \infty \bar{P}2$
Querfläche	$a = (a : \infty b : \infty c) = \infty \bar{P} \infty$
Längsfläche	$b = (b : \infty a : \infty c) = \infty \bar{P} \infty$
Querprisma	$h = (a : \frac{1}{2}c : \infty b) = \frac{1}{3} \bar{P} \infty$
Rhombenoctaëder	$o = (a : b : c) = P$

Die Axen-Elemente wurden aus folgenden zwei Winkeln abgeleitet:

Seitliche stumpfe Kante des rhomb. Prismas

$$l : l \text{ (an Axe } b) = 110^\circ 24' \text{ (M. aus 11 M.)}$$

Combinationskante $h : l = 101 \quad 42 \text{ (17 Mess.)}$

Aus dem Axen-Verhältniß findet man am Octaëder o die

vordere Endkante	$= 132^\circ 58'$
seitliche "	$= 112 \quad 39$
Seitenkante	$= 86 \quad 9$

Es betragen die Winkel nach der

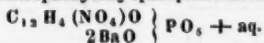
	Berechnung	Messung
$l : l \text{ (an der Axe } a)$	$= 69^\circ 36'$	$69^\circ 30' \text{ (2)}$
$h : l \text{ (über } h)$	$= 78 \quad 18$	$78 \quad 17 \text{ (9)}$
$h : h \text{ (an Axe } c)$	$= 138 \quad 25\frac{1}{2}$	$138 \quad 34 \text{ (4)}$
$h : a$	$= 110 \quad 47\frac{1}{4}$	—

	Berechnung	Messung
$h : \text{Axe } c$	$= 69^\circ 12\frac{3}{4}'$	—
$o : l$	$= 130 \quad 5$	$129^\circ 25' (4)$
$o : h$	$= 151 \quad 37$	$152 \quad 9 (2)$

Die Krystallnadeln sind ausgedehnt in der Richtung der Axe c , und werden vorherrschend durch die Flächen des rhombischen Prismas l umgränzt. Die Quer- und Längsfläche erscheinen nur als äußerst schmale Abstumpfungen der zweierlei Prismenkanten, so schmal, daß sie nur bei Lampenlicht einen höchst schwachen Reflex geben.

An dem einen Ende waren die Nadeln stets zerbrochen. Die Zuschärfungsflächen, welche das andere Ende bilden, treten auffallend unregelmäßig auf. Oft findet sich in der Zuspitzung nur die eine Fläche des Querprismas h ; ist auch die andere vorhanden, so ist meist die eine ausgedehnter als die andere. Nicht weniger unregelmäßig treten die Octaëderflächen auf. Bald zeigt sich nur eine einzige, bald zwei nach der Weise der Tetraëderflächen sich gegenüberliegende, bald zwei anliegende. Vollflächig sah ich das Octaëder nicht auftreten. Diese auffallende Unregelmäßigkeit im Auftreten der Flächen h und o ließ mich anfangs glauben, daß das System zwei- und ein-gliedrig sey. Doch ist dieß nicht der Fall, wie ich mich überzeugt habe; eine Ueberzeugung, welche bei der Kleinheit der zu messenden Flächen — der Querdurchmesser der Krystallnadeln betrug kaum $\frac{1}{4}$ Linie — nur durch deren starken Glanz zu gewinnen war. Es ist Diamantglanz. Die Farbe steht zwischen Honiggelb und Pommeranzengelb, sie entspricht vollkommen derjenigen des Greenockits.

7. Nitrophenyloxydphosphorsaurer Baryt.

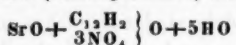


Dargestellt von Baumert durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Baryt, krystallisirt aus heißer Lösung.

Die Krystallform ist ein- und ein-gliedrig, triklinisch, und es zeigen die äußerst kleinen mir übergebenen Kry-

stalle das Ansehen der Fig. 20 u. 21 Taf. III. Ihre Farbe ist goldgelb.

8. Pikrinsäure (trinitrophensaure) Strontianerde.



erhalten durch Sättigen der freien Säure mit kohlensaurer Strontianerde. *Krystallsystem ein- und ein-gliedrig, triklinisch, s. Fig. 22 Taf. III.*

Die pikrinsäure Strontianerde erscheint in feinen, etwas breiten Krystallnadeln von rein citronengelber Farbe wie Auri-pigment und von Demantglanz. Parallel der breitem Fläche spalten sich die Kryställchen leicht, so daß sie sich meist als äußerst dünne Flitterchen darstellen. Jene breite Fläche giebt einen sehr deutlichen Spiegel. Dreht man den Krystall um die Säulenaxe, so glänzt er noch zwei Mal, bevor man wieder den Hauptspiegel erhält. Bei der Düntheit der Krystalle ist es nur selten möglich, die beiden Flächen zu sehen, welche jenen Glanz erzeugen. Doch macht das ausgezeichnete Reflections-Vermögen der Substanz es möglich, die Neigungen jener schmalen Flächen zu messen. Die Figur stellt einen Querschnitt durch den Krystall senkrecht gegen die Säulenaxe dar.

Es beträgt die Neigung:

$$\begin{aligned} & \text{Gemessen} \\ m \text{ (Tafelfläche)} : t &= 147^\circ 6' \\ t : l &= 131 \quad 51 \\ m' : l &= 81 \quad 4 \\ m' : l' &= 98 \quad 55 \text{ '}. \end{aligned}$$

In der Säulenzone finden sich also keine Flächenpaare,

1) Es verhält sich demnach $\tan \angle \frac{m'}{l}$ ($32^\circ 54'$) zu $\tan \angle \frac{m'}{t}$ ($81^\circ 4'$) nahezu wie 1:10. Beziehen wir daher jene drei Flächen der horizontalen Zone auf zwei sich rechtwinklig schneidende Linien a und b , von denen erstere auf m senkrecht steht, so werden ihre Ausdrücke:

$$\begin{aligned} m &= a : \infty b \\ t &= a : b \\ l &= a : \frac{1}{10} b. \end{aligned}$$

sondern nur Einzelflächen. So gehören die Krystalle dem 1 + 1 gliedrigen Systeme an, wenn nicht etwa wie beim Epidot und der Oxalsäure die Schiefendflächen zur Säule ausgedehnt sind. In diesem Falle müßten sich unter den Zuspitzungsflächen keine Einzelflächen, sondern nur Flächenpaare finden. Die Kleinheit der Krystallnadeln erlaubte leider nicht, etwas Bestimmtes über ihre Endigung zu ermitteln. Die Flächen der horizontalen Zone werfen einen bläulichen Lichtschein zurück, besonders die schmalen Flächen.

9. Jodstibmethylum (C_2H_3)₄ Sb + J,

erhielt Hr. Prof. Landolt »durch Einwirkung von Jodmethyl C_2H_3J auf Stibmethyl $(C_2H_3)_3Sb$. Diese beiden Flüssigkeiten vereinigen sich zu einer weißen Masse, welche durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt wird«. S. Annalen der Chemie und Pharmacie Bd. 84, S. 44.

Krystallsystem sechsgliedrig, hexagonal, s. Fig. 23 Taf. III. Beobachtete Flächen sind:

Dihexäeder $x = (a : a : \infty a : c) = P$
 erstes sechsseitiges Prisma $a = (a : a : \infty a : \infty c) = \infty P$
 Gradendfläche $c = (c : \infty a : \infty a : \infty a) = \infty P$

Es verhält sich die Länge der Nebenaxe zu derjenigen der Hauptaxe = 0,703 : 1 oder = 1 : 1,422, welches Verhältniß abgeleitet wurde aus der Neigung der Dihexaëder-zur Prismenfläche = 148° 40'.

	Berechnet	Beobachtet
Endkanten-Winkel des Dihexaëders	= 129° 26'	129° - 130°
Seitenkanten-Winkel "	= 117 20	—
$x : c$	= 121 20	121 17
Neigung der Dihexaëder-Endkante zur Axe c	= 35° 6'	
Neigung der Dihexaëder-Fläche zur Axe	= 31 20.	

Die Krystalle stellen sich als niedrige sechsseitige Prismen dar mit herrschender Gradendfläche c . Nicht immer tritt das Dihexaëder x auf, niemals vorherrschend.

Das Jodstibmethylum, welches mir nur in geringer Menge zur Verfügung stand, bildet eigenthümliche Krystall-Gruppierungen, indem um ein mittleres hervorragendes In-

dividuum Kränze von andern Individuen in paralleler Stellung sich anlegen, die äusseren Kränze stufenweise tiefer liegend als die innern. So entstehen terrassenförmige Gestalten.

10. Dreifach Jodschwefel SJ_3

bildet sich nach den Untersuchungen des Prof. Landolt »immer wenn Jod und Schwefel in beliebigen Verhältnissen in Schwefelkohlenstoff aufgelöst und die Flüssigkeit langsam verdunstet wird. Nimmt man mehr Jod als dem obigen Atomen-Verhältniss entspricht, so krystallisirt zuerst ein Theil desselben als solches heraus, nachher scheidet sich dreifach Jodschwefel ab. Ist umgekehrt der Schwefel im Ueberschuss, so erhält man erst Krystalle von Jodschwefel und dann eine braune Masse von jodhaltigem Schwefel.«

Krystallsystem zwei- und zwei-gliedrig, rhombisch, (s. Fig. 24 bis 28, Taf. III).

Die mir zuerst übergebenen Krystalle von Jodschwefel zeigten die Gestalt Fig. 24, 25 Taf. III, stellten also die Combination eines rhombischen Octaëders mit der Längsfläche dar, welche letztere stets als Tafelfläche ausgebildet ist. Tafelförmige Krystalle (I).

Später erhielt ich in grosser Menge Krystalle von einem sehr abweichenden Ansehen, Fig. 26, 27, 28 Taf. III. Theils waren es Rhombenoctaëder, theils Combinationen desselben mit einem rhombischen Prisma. Octaëdrische und prismatische Krystalle (II). Beide letztere Formen sind durch Zwischengestalten mit einander verbunden, und kommen zahlreich aus derselben Flüssigkeit gebildet vor.

Die Krystalle (I) und (II) wurden nicht gleichzeitig aus derselben Flüssigkeit erhalten, doch soll die Darstellungsweise stets völlig gleich gewesen seyn, wenigstens war man sich keiner Abweichung bewußt.

An den Formen (I) mafs ich folgende zwei Winkel: Combinationenkante des Octaëders $\alpha = (a : b : c) = P$ und der Längsfläche $\beta = (b : \alpha a : \alpha c) = \alpha P \propto 121^\circ 4'$ (Mittel aus 9 Messungen, grösste Differenz $45'$).

Seitenkante des Octaëders $\frac{a}{c} = 136^{\circ} 8'$ (3 Messungen, Differenz 15').

Daraus findet man das Axen-Verhältniß

$$a : b : c = 0,668 : 1 : 1,382.$$

	Berechnet	Beobachtet
Seitliche Endkante des Octaëders	79° 8'	79° 30'
Vordere Endkante " "	117 52	117 50

Bei Messung der Krystalle mußte ich mich als Spiegelbilder der Flamme einer Lampe bedienen, da die Flächen nicht sehr glänzend waren. Zusehends werden dieselben trüber, indem Jod entweicht, und so die Krystalle allmählich zerstört. Die Krystalle (I) haben also offenbar die Form des Jods und zwar dessen einfachste Combination. Die Abweichungen, wenn sie wirklich existiren, sind nicht größer, als sie bei allen isomorphen Körpern vorkommen. Mitscherlich, Monatsberichte der Acad. d. Wissenschaft. zu Berlin 1855, S. 416, fand die drei Kantenwinkel des Octaëders $135^{\circ} 52'$, $78^{\circ} 58'$, $118^{\circ} 18'$; das Axen-Verhältniß $a : b : c = 0,6644 : 1 : 1,3653$.

An den octaëdrischen Krystallen (II) Fig. 26 fand ich die:

$$\text{seitliche Endkante} = 57^{\circ} 20'$$

$$\text{Seitenkante} = 128 \quad 30$$

$$\text{woraus das Axen-Verhältniß } a : b : c = 0,2318 : 1 : 0,4682$$

$$\text{oder} = 0,6954 : 3 : 1,4046$$

sich ergibt. Vernachlässigt man den Unterschied in den Axen a und c von denselben Axen bei den Krystallen (I), so erhält das Octaëder e das Zeichen $(a : b : c) = \frac{1}{3} P \frac{1}{3}$.

Winkel des Octaëders e berechnet nach den Axen

	der Krystalle (I)	Mitscherlich's
in der seitlichen Endkante	$= 56^{\circ} 1'$	$56^{\circ} 16'$
" " vorderen Endkante	$= 157 \quad 20$	$157 \quad 28$
" " Seitenkante	$= 129 \quad 30$	$129 \quad 12$

Mit dem Octaëder e tritt gewöhnlich in Combination ein Querprisma, dessen Combinationskanten mit dem Octaëder gegen die Endecke (an der Axe c) divergiren, dessen Flächen also einen größeren Winkel mit c bilden als die

vordere Endkante des Octaëders. Zuweilen ist dieß Querprisma so wenig ausgedehnt, daß seine Flächen an der Axe a sich nur berühren, ohne sich in Kanten zu schneiden. Häufiger indess sind die Krystalle in der Richtung der Axe b außerordentlich ausgedehnt, und erscheinen in spießigen Formen, einen Zoll lang, kaum eine Linie dick. Ihre Spitze ist bald ganz scharf, bald schwach abgestumpft durch die Längsfläche b , welche als Tafelfläche an den Krystallen (I) erscheint. Zu genauen Messungen sind die Flächen des Querprismas durchaus ungeeignet. Ich fand die stumpfe an der Axe a liegende Kante in mehreren Messungen schwankend zwischen $116^{\circ} 20'$ und $118^{\circ} 30'$. Der wahrscheinlich richtige Werth ist

$$117^{\circ} 45',$$

derselbe entspricht auf die Axen der Krystalle (I) bezogen der Formel

$$h = (\frac{5}{4} a : c : \infty b), = \frac{5}{4} \bar{P} \infty.$$

Auch für die Krystalle (II) ist also die Isomorphie mit dem Jod nachgewiesen, so genau wie es nur die Flächen-Beschaffenheit erlaubt; wenn auch beim Jod das Octaëder e als ausschließliche herrschende Form nicht bekannt ist, und das Querprisma h hier gar nicht vorkommt. Wenn aber der Jodschwefel in der Form des Jods krystallisirt, so folgt mit Nothwendigkeit, daß auch der Schwefel für sich die Form des Jods unter geeigneten Umständen annehmen könne; daß derselbe also trimorph sey, indem er im zwei- und ein-gliedrigen, und mit zwei nicht auf einander zurückzuführenden Axen-Elementen im zwei- und zwei-gliedrigen Systeme krystallisire.

Ich verhehle mir nicht, daß man diese Folgerung nur mit Widerstreben kann gelten lassen. Denn dem Gesetze der Isomorphie sollten nur chemisch ähnliche oder ähnlich constituirte Körper gehorchen. Jod und Schwefel sind aber äußerst verschiedene Stoffe.

Dem könnte man Folgendes entgegenstellen:

- 1) Es sind mehrere Beispiele bekannt von unähnlich zusammengesetzten und doch isomorphen Körpern. Die

kohlensaure Kalkerde isodimorph mit salpetersaurem Kali und salpetersaurem Natron, die rhomboëdrischen Metalle isomorph mit den Oxyden des Aluminiums, Eisens und Chroms.

- 2) Die Beispiele der Isomorphie einfacher Körper sind so wenig zahlreich, dafs wohl ein Zweifel berechtigt ist, ob diese Klasse von Körpern in ihrer Form durchaus demselben Gesetze gehorchen.

Wenn aber diese Erwägungen noch nicht genügen, die Isomorphie von Jod und Schwefel glaublich zu machen, so bleibt nur folgende Ansicht übrig. Steht vielleicht der Jodschwefel an der äufsersten Gränze einer chemischen Mischung, zwischen einer solchen und einem Gemenge? Ist er als Schwefel haltiges Jod anzusehen?

In diesem Falle hätte es nichts Ueberraschendes, dafs die 4,03 Proc. Schwefel des SJ_3 , die 95,97 Proc. Jod nicht hindern können, die Jod-Formen anzunehmen. So zwingt ja in dem krystallisirten Sandstein von Fontainebleau, den Landes von Bayonne, von Bergerac, die geringe Menge kohlensauren Kalkes die überwiegende Masse von Quarzsand in die Kalkspath-Form hinein.

Dieser Ansicht steht indess der Umstand entgegen, dafs die im Laboratorium des Prof. Landolt angestellten Analysen in den tafelförmigen Krystallen (I) stets ein Atom Schwefel auf drei Atome Jod ergaben. In Betreff der Krystalle (II) will Landolt dasselbe noch nicht mit Bestimmtheit behaupten, doch sind sie jedenfalls Jodschwefel. Seiner Zeit wird er das Resultat der betreffenden Analysen veröffentlichen.

Der atmosphärischen Luft ausgesetzt, zersetzt sich der Jodschwefel schnell, indem er Jod aushaucht. Die beiden Formen (I) und (II) verhalten sich in dieser Hinsicht etwas verschieden. Die tafelförmigen Krystalle haben nach einigen Tagen alles Jod verloren, der gelbe Schwefel bleibt zurück als ein feines Gewebe und wahrt ganz wohl Kanten und Ecken der Tafeln, während die Flächen stark aufgelockert sich zeigen. Obgleich $\frac{2}{3}$ der Substanz verloren gegangen,

ist die Form erhalten. Vor unsern Augen entstehen Pseudomorphosen von Schwefel nach Jodschwefel resp. nach Jod. Die octaëdrischen und prismatischen Krystalle behalten bei der Zersetzung ihre Form nicht. In 24 Stunden sah ich einen etwa drei Linien großen octaëdrischen Krystall verschwinden, an seiner Stelle blieben einige kleine Schwefelkörner zurück.

VI. *Chemisch-analytische Beiträge;* *von Heinr. Rose.*

Ueber die Bestimmung der Mengen von Metall in Schwefelverbindungen.

Die meisten Metalle werden bei analytischen Untersuchungen gewöhnlich theils durch Schwefelammonium, theils durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelmetalle abgeschieden, aber selten nur bestimmt man wegen der leichten Zersetzbarkeit der auf nassem Wege erhaltenen Schwefelmetalle die Menge des Metalls aus dem Gewichte der erhaltenen Schwefelverbindung. Gewöhnlich zersetzt man das erhaltene Schwefelmetall durch Chlorwasserstoffsäure, durch Salpetersäure, durch Königswasser oder durch chloresäures Kali mit einem Zusatze von Chlorwasserstoffsäure, und fällt aus der erhaltenen Lösung das Oxyd des Metalls, aus dessen Gewicht man das des Metalls berechnet.

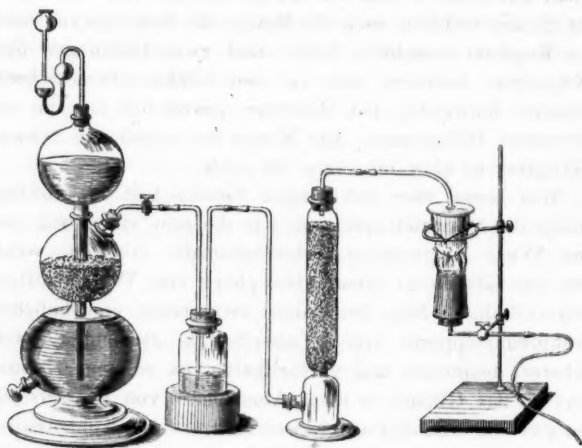
Hierdurch wird die Untersuchung indessen erschwert und zeitraubend. Man kann indessen in den meisten Fällen die Menge des Schwefelmetalls mit solcher Genauigkeit und in möglichst kurzer Zeit bestimmen, daß man die des Metalls daraus mit großer Sicherheit berechnen kann.

Rivot hatte zuerst vorgeschlagen, das durch Schwefelwasserstoffgas gefällte Schwefelkupfer nach dem Trocknen,

wobei es sich mehr oder weniger oxydirt, in einem bedeckten Porcellantiegel stark zu glühen, nachdem man vor dem Glühen etwas Schwefelpulver hinzugefügt hat. Man erhält auf diese Weise nur annähernd das Schwefelkupfer Cu^2S , aus welchem man die Menge des Kupferoxyds oder des Kupfers berechnen kann, und zwei Glühungen und Wägungen, nachdem man vor dem Glühen etwas Schwefelpulver hinzugefügt hat, differiren gewöhnlich nur um ein oder zwei Milligramme. Die Menge des erhaltenen Schwefelkupfers ist aber um etwas zu groß.

Man kann aber mit großer Genauigkeit die richtige Menge des Schwefelkupfers, so wie die sehr vieler auf nassem Wege dargestellter Schwefelmetalle erhalten, wenn man das Glühen in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas bewerkstelligt. Man kann dazu zwar einen gewöhnlichen Entbindungsapparat von Wasserstoffgas anwenden, weit sicherer, bequemer und vortheilhafter ist es aber, besonders da das Glühen in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas (so wie von Schwefelwasserstoffgas und Kohlensäuregas) bei chemischen Untersuchungen und namentlich bei analytischen Arbeiten häufiger als bis jetzt vorkommen wird, sich eines besonderen Entbindungsapparates zu bedienen, in welchem das Zuströmen des Gases weit sicherer geregelt werden kann, als durch Nachgießen von Säure in einer gewöhnlichen Entbindungsflasche. Das Wasserstoffgas, das aus solchem Apparate entwickelt wird, ist zugleich frei von atmosphärischer Luft, so daß keine Zeit damit verloren geht, beim Anfange des Versuchs die Luft aus dem Apparate auszutreiben. Man leitet das Wasserstoffgas, um es zu trocknen, erst durch concentrirte Schwefelsäure, dann über Chlorcalcium und darauf in einen Porcellantiegel (oder auch in einen Platintiegel), in welchem man die zu untersuchende Substanz nach dem Glühen wägen kann. Der Tiegel ist mit einem Platindeckel bedeckt, der in der Mitte ein Loch hat, durch welches eine dünne Porcellanröhre (oder auch eine Röhre von Platin; eine Glasröhre eignet sich weniger zu diesem Zwecke) auf die Weise hin-

eingbracht wird, daß die Mündung der Röhre bis zu einiger Entfernung vom Boden des Tiegels reicht. Das Ganze ist so eingerichtet, wie es in beistehender Figur abgebildet



ist. Wird der Deckel fest auf den Tiegel gesetzt, so entweicht das Gas zwischen Deckel und Tiegel. Man setzt dann, nachdem der ganze Apparat mit Wasserstoffgas angefüllt ist, den Tiegel einer starken Rothglühhitze aus, während ein nicht zu rascher Strom von Wasserstoffgas in denselben geleitet wird. Das Ganze muß in der Wasserstoffatmosphäre vollständig erkalten.

Die verschiedenen auf nassem Wege erhaltenen Schwefelmetalle verhalten sich beim Glühen in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas verschieden.

Mangan.

Oft wird bei Analysen das Manganoxydul durch Schwefelammonium als Schwefelmangan gefällt, obgleich diese Art der Abscheidung nicht sehr zu empfehlen ist, da das Schwefelmangan nicht ganz unlöslich in manchen Lösun-

gen ist, besonders in solchen, welche eine bedeutende Menge von ammoniakalischen Salzen enthalten; es scheidet sich wenigstens daraus sehr langsam aus. Die Bestimmung des Manganoxyduls aus dem Schwefelmangan, das beim Zutritt der Luft so leicht sich zersetzt, geschah bisher allgemein entweder auf die Weise, daß man es in Chlorwasserstoffsäure löste, und aus der Lösung das Oxydul durch kohlensaures Natron fällte, oder daß man zur Lösung verdünnte Schwefelsäure anwandte, und schwefelsaures Manganoxydul durch Abdampfen der Lösung zu erhalten suchte. Weit schneller und genauer ist es, das Schwefelmangan auf dem Filtrum zu trocknen und es dann in einem kleinen Porcellantiegel dem Wasserstoffstrome bei Rothglühhitze auszusetzen, nachdem man es mit etwas Schwefelpulver bestreut hat. Das Filtrum verbrennt man besonders, und fügt die Asche zu dem getrockneten Schwefelmangan im Porcellantiegel. Es ist hierbei ganz gleichgültig, ob der Niederschlag des Schwefelmangans durch längeres Stehen an der Luft durch Oxydation ganz braun geworden ist. Aus der Menge des erhaltenen Schwefelmangans von der Zusammensetzung MnS berechnet man die Menge des Metalls oder des Oxyduls. Man kann das Glühen, nachdem man eine neue Menge von Schwefelpulver in den Porcellantiegel gebracht, im Wasserstoffstrome wiederholen, um zu sehen, ob das Gewicht des Tiegels dasselbe bleibt, was immer der Fall seyn wird, wenn kein Fehler vorgefallen ist. Das erhaltene Schwefelmangan ist von hellgrüner Farbe, wenn es bei nicht zu starker Rothglühhitze bereitet worden ist. Wendet man aber bei der Darstellung eine stärkere Rothglühhitze an, so wird es dunkelgrün, und durch noch stärkeres Glühen wird es schwarz, erscheint aber gerieben grün. Es verhält sich dann also wie das in der Natur vorkommende Schwefelmangan, der Manganglanz von Nagyag in Siebenbürgen, der auch grünlich-schwarz ist, aber ein licht-grünes Pulver giebt. Weder das auf diese Weise erhaltene grüne noch das schwarze Schwefelmangan zieht schnell Sauerstoff oder Wasser aus der Luft an, und es

kann daher mit Genauigkeit gewogen werden. In Chlorwasserstoffsäure bildet es eine vollkommen klare Lösung.

Hr. Oesten fällte aus 1,690 Grm. krystallisirtem schwefelsauren Manganoxydul ($\text{MnS} + 5\text{H}$) das Schwefelmangan vermittelt frisch bereiteten Schwefelammoniums; der Niederschlag wurde erst nach 3 Tagen filtrirt, und nach dem Trocknen im Wasserstoffstrome unter Zusatz von etwas Schwefelpulver geglüht. Es wurden 0,607 Grm. Schwefelmangan erhalten. Das, nach dem von Schneider bestimmten Atomgewicht des Mangans (337,5, O = 100 oder 27, H = 1), berechnete Aequivalent des angewandten schwefelsauren Manganoxyduls an Schwefelmangan ist 0,606 Grm.

2,055 Grm. desselben schwefelsauren Manganoxyduls wurden ebenfalls mit Schwefelammonium gefällt, der Niederschlag aber schon nach 4 Stunden filtrirt, und auf die angeführte Weise in Schwefelmangan verwandelt. Es wurden nur 0,699 Grm. davon erhalten; die berechnete Menge beträgt indessen 0,736 Grm. Aber aus der vom Schwefelmangan abfiltrirten Flüssigkeit setzte sich durch die Länge der Zeit noch Schwefelmangan ab.

Man sieht aus diesen Versuchen, daß man genaue Resultate erhalten kann, wenn man das Mangan durch Schwefelammonium aus seinen Lösungen fällt; es ist indessen nöthig, daß der Niederschlag lange steht, ehe man ihn filtrirt. Besonders aber ist dies nöthig, wenn in der Lösung bedeutende Mengen von ammoniakalischen Salzen vorhanden sind.

Auf die beschriebene Weise kann man viele Manganverbindungen nach einem Zusatze von Schwefelpulver durchs Glühen in einem Wasserstoffstrome mit großer Leichtigkeit in Schwefelmangan verwandeln, und aus dem Gewichte desselben den Mangangehalt in der Verbindung berechnen.

Man pflegt oft das Mangan als wasserfreies schwefelsaures Manganoxydul zu bestimmen. Diese Bestimmung des Mangans ist aber eine unsichere; es ist sehr schwer, die richtige Temperatur zu treffen, so daß nach der Verja-

gung des Wassers nicht auch etwas Säure entweicht. Wenn man das erhitze schwefelsaure Manganoxydul indessen mit etwas Schwefelpulver im Wasserstoffstrome glüht, so wird es in Schwefelmangan verwandelt, aus dessen Menge man mit Genauigkeit die des Mangans in der Verbindung berechnen kann.

Hr. Oesten erhielt aus 1,659 Grm. des schwefelsauren Manganoxyduls ($\text{Mn}\ddot{\text{S}} + 5\text{H}$) durch gelindes Erhitzen 1,043 Grm. wasserfreies schwefelsaures Manganoxydul, durch stärkeres Erhitzen 1,023 Grm; die berechnete Menge ist 1,037 Grm.

Beim stärkeren Erhitzen war das Salz indessen an einigen Stellen etwas braun geworden.

Durch Glühen mit etwas Schwefelpulver im Wasserstoffgasstrome wurden erhalten 0,597 Grm. Schwefelmangan. Die berechnete Menge ist 0,595 Grm.

Aus 1,481 Grm. des krystallisirten schwefelsauren Manganoxyduls wurden an wasserfreiem Salze erhalten:

durch gelindes Erhitzen	0,934 Grm.
durch schwaches Rothglühen	0,905 "
durch starkes Rothglühen	0,725 "
die berechnete Menge ist	0,926 "

1,430 Grm. krystallisirtes schwefelsaures Manganoxydul gaben durch schwaches Rothglühen 0,880 Grm. wasserfreies Salz; die berechnete Menge ist 0,893 Grm. Mit Schwefel im Wasserstoffstrome geglüht, wurden erhalten 0,509 Grm. Schwefelmangan; das berechnete Aequivalent ist 0,512 Grm.

Auch in allen höheren Oxydationsstufen des Mangans kann die Menge des Mangans leicht bestimmt werden, wenn eine gewogene Menge davon im gepulverten Zustande mit Schwefelpulver gemengt und im Wasserstoffstrome der Rothglühhitze ausgesetzt wird. Es ist zweckmässig, so stark zu glühen, bis das Schwefelmangan schwarz geworden ist. Es wird hierbei vorausgesetzt, daß in der Manganverbindung kein anderes Metall enthalten sey, und keine feuerbeständige Säure, die durch Behandlung mit Schwefel nicht oder nicht leicht verändert und verflüchtigt wird. Die Ver-

wandlung des höheren Oxyds des Mangans in Schwefelmangan erfolgt auf diese Weise weit schneller und leichter, als die Verwandlung derselben in Oxyd-Oxydul durch bloßes Glühen.

Hr. Oesten erhielt aus 2,546 Grm. Manganoxyd-oxydul ($Mn + \ddot{M}n$) durch starkes Glühen mit Schwefel im Wasserstoffgasströme 2,901 Grm. schwarzes Schwefelmangan. Die berechnete Menge ist 2,906 Grm.

2,443 Grm. des Manganoxyd-Oxyduls gaben in einem anderen Versuche 2,784 Grm. Schwefelmangan; das Aequivalent des angewandten Oxyds an Schwefelmangan ist 2,789 Grm.

Bei dem Versuche wurde das Manganoxyd-oxydul mit Schwefel gemengt, zuerst ohne Anwendung eines Wasserstoffgasstromes im bedeckten Porcellantiegel geglüht, und dann schnell erkaltet. Es wurden 2,990 Grm., bei Wiederholung 2,948 Grm. Schwefelmangan erhalten, also beträchtlich mehr als dem Schwefelmangan MnS entspricht. Man sieht, daß das Schwefelmangan bei einer erhöhten Temperatur Schwefel mit einer gewissen Verwandtschaft fest halten kann; eine Neigung, die offenbar davon herrührt, daß es eine höhere Schwefelungsstufe, MnS^2 , bilden kann, eine Verbindung, welche in der Natur als Haue-rit vorkommt.

Werden große Krystalle von Manganit mit Schwefelpulver bestreut, und im Wasserstoffstrome einer nicht zu starken Rothglühhitze ausgesetzt, so verwandeln sie sich durch die ganze Masse, ohne die Form zu ändern, in dichtes grünes Schwefelmangan, das das Aussehen eines ursprünglichen Minerals und nicht das einer Pseudomorphose hat.

Eisen.

Wenn man aus einer Lösung das Eisen mittelst des Schwefelammoniums als Schwefeleisen gefällt hat, so kann man dasselbe genau so behandeln, wie das Schwefelmangan, um es in das Schwefeleisen FeS zu verwandeln, aus dessen Gewicht man mit großer Genauigkeit darauf das des Eisens

bestimmen kann. Man muß hierbei nicht eine zu schwache Rothglühhitze anwenden, da von dem Schwefeleisen FeS Schwefel bei höherer Temperatur mit ziemlich starker Verwandtschaft festgehalten wird. Es ist bei diesen Versuchen für das Resultat durchaus nicht nachtheilig, wenn das Schwefeleisen sich an der Oberfläche oder auch durch die ganze Masse oxydirt und roth gefärbt hat. Die Asche des Filtrums fügt man gemeinschaftlich mit Schwefelpulver zu dem Schwefeleisen. Das erhaltene Schwefeleisen giebt mit Chlorwasserstoffsäure eine klare Lösung. Dafs es nicht auf die Magnetonadel wirkt, habe ich schon vor sehr langer Zeit bemerkt ¹⁾.

Auf dieselbe Weise kann schwefelsaures Eisenoxydul und Eisenoxyd in Schwefeleisen verwandelt werden; nachdem sie vorher im Porcellantiegel geglüht worden und ihren Wassergehalt verloren haben. Auch im reinen Oxyd und im Oxyd-Oxydul, so wie in einer Menge anderer Verbindungen des Eisens kann der Eisengehalt durch Verwandlung des Eisens in Schwefeleisen mit Genauigkeit bestimmt werden.

0,506 Grm. schwefelsaures Eisenoxydul, aus seiner concentrirten Lösung durch Alkohol gefällt, und durch sehr gelindes Erwärmen getrocknet, gaben im Wasserstoffgasstrom mit Schwefel geglüht 0,211 Grm. und 0,212 Grm. Schwefeleisen.

Von demselben Salze wurden 0,880 Grm. in Wasser gelöst und durch Schwefelammonium gefällt. Nach dem Trocknen wurde das Schwefeleisen mit etwas Schwefel im Wasserstoffgasstrom geglüht. Es wurden 0,369 Grm. Schwefeleisen erhalten.

In beiden Fällen wurden genau 41,9 Proc. Schwefeleisen vom angewandten Salze erhalten. Dasselbe enthielt daher etwas mehr als 3 Atome Wasser.

1,916 Grm. Eisenoxyd mit Schwefel gemengt im Wasserstoffgasstrom geglüht gaben 2,104 Grm. Schwefeleisen FeS ; die berechnete Menge ist 2,108 Grm.

1) Pogg. Ann. Bd. 5, S. 534.

Zink.

Wenn man Zinkoxyd aus einer Lösung durch Schwefelammonium gefällt hat, so kann man es in das Schwefelzink ZnS verwandeln, wenn man es nach dem Trocknen mit etwas Schwefelpulver in einem Wasserstoffstrome bei starker Rothglühhitze behandelt. Man entgeht dadurch dem langweiligen Auflösen des Schwefelzinks und dem Fällen des Zinkoxyds. Man verfährt genau so wie beim Glühen des Schwefelmangans und des Schwefeleisens. Aus dem Gewichte des Schwefelzinks kann man mit großer Sicherheit die Menge des Zinks und des Zinkoxyds berechnen.

Auf dieselbe Weise kann auch das schwefelsaure Zinkoxyd, und das Zinkoxyd, wenn es mit Kohlensäure verbunden ist, so wie auch das reine Zinkoxyd in Schwefelzink verwandelt werden.

Nach Hrn. Oesten gaben 1,035 Grm. krystallisiertes schwefelsaures Zinkoxyd ($\text{ZnS} + 7\text{H}$) mit Schwefel im Wasserstoffgasstrome geglüht 0,345 Grm. Schwefelzink. Das Aequivalent des angewandten schwefelsauren Zinkoxyds an Schwefelzink ist 0,344 Grm.

In einem anderen Versuche gaben 0,362 Grm. Zinkoxyd 0,435 Grm. Schwefelzink; das berechnete Aequivalent ist 0,433 Grm. Schwefelzink.

Es ist jedoch hierbei eine Vorsichtsmaßregel nicht zu übersehen. Man muß sich hüten das Zinkoxyd im Wasserstoffstrome stark zu glühen, ohne dasselbe mit der gehörigen Menge von Schwefelpulver, das heißt mit einem Ueberschuß desselben gemengt zu haben. Das Schwefelzink ist nämlich im Wasserstoffstrome bei Rothglühhitze feuerbeständig, nicht aber das Zinkoxyd, das zwar sich nicht dem äußern Ansehn nach verändert, aber bei Rothglühhitze beständig an Gewicht abnimmt, indem kleine Mengen durch Wasserstoff zu Metall reducirt und verflüchtigt werden ¹⁾.

- 1) 1,012 Grm. Zinkoxyd im Wasserstoffstrome eine halbe Stunde hindurch bei starker Rothglühhitze behandelt, verloren 0,013 Grm. an Gewicht. Noch einmal bei derselben Hitze zehn Minuten hindurch geglüht, verloren sie 0,004 Grm.

Hat man daher Zinkoxyd, kohlensaures Zinkoxyd und selbst auch schwefelsaures Zinkoxyd mit zu wenig Schwefel gemengt, so kann ein kleiner Verlust entstehen. Will man schwefelsaures Zinkoxyd auf die beschriebene Weise in Schwefelzink verwandeln, um aus demselben die Menge des Zinks zu bestimmen, so muß es erst beim Zutritt der Luft geglüht werden; darauf wird es mit Schwefelpulver gemengt und im Wasserstoffstrome geglüht.

Es ist bemerkenswerth, wie leicht Zinkoxyd durchs Glühen mit Schwefel sich in Schwefelzink verwandelt, während die Bildung desselben aus metallischem Zink und Schwefel so schwer und erst bei einer sehr starken Hitze zu bewerkstelligen ist.

K o b a l t.

Wenn das Kobaltoxyd aus seinen Lösungen durch Schwefelammonium als Schwefelkobalt gefällt worden ist, so kann aus dem Gewichte des erhaltenen Schwefelkobalts nicht mit Genauigkeit das des Kobalts bestimmt werden. Aber vielfältige Versuche haben auch gezeigt, daß es nicht möglich ist, durch Glühen des Schwefelkobalts in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas mit oder ohne Zusatz von etwas Schwefelpulver eine bestimmte Schwefelungsstufe des Kobalts zu erhalten, aus welcher man mit Sicherheit die Menge des Kobalts berechnen kann. Man erhält je nach der Temperatur des Glühens die Schwefelungsstufen CoS^2 , Co^2S^3 , CoS und bei Weißglühhitze selbst Co^2S und Mengungen dieser untereinander. Das Resultat wird kein günstigeres, wenn man statt in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas in Schwefelwasserstoffgas oder in Kohlensäuregas das Schwefelkobalt glüht, und erkalten läßt.

Als Hr. Oesten 0,972 Grm. von schön krystallisirtem schwefelsaurem Kobaltoxyd ($\text{CoS}^2 + 7\text{H}$) in Wasser löste, die Lösung durch Schwefelammonium fällte, und das erhaltene Schwefelkobalt mit Schwefel im Wasserstoffgasstrome bei schwacher Rothglühhitze glühte, erhielt er 0,319 Grm.; 0,313 Grm. u. 0,310 Grm. Schwefelkobalt. Das Aequi-

valent des angewandten schwefelsauren Kobaltoxyds an einfach Schwefelkobalt, CoS , ist 0,314 Grm.

Als 0,619 Grm. desselben schwefelsauren Kobaltoxyds mit Schwefel gemengt im Wasserstoffstrome bei einer ähnlichen Hitze geglüht wurden, wurden erhalten:

bei dunkler Rothglühhitze	0,194 Grm. Schwefelkobalt
unter dunkler Rothglühhitze	0,202 „ „
bei starker Rothglühhitze	0,191 „ „
unter starker Rothglühhitze	0,200 „ „

Bei jedem erneuten Glühen wurde zum Schwefelkobalt etwas Schwefel hinzugefügt.

Das Aequivalent an Schwefelkobalt CoS ist 0,200 Grm.

Als darauf 0,905 Grm. desselben schwefelsauren Kobaltoxydes mit Schwefel gemengt im Wasserstoffgasstrome vermittelst eines kleinen Gebläses bei Weifsglühhitze behandelt wurden, wurden 0,272 Grm. und 0,269 Grm. Schwefelkobalt erhalten. Das Aequivalent des angewandten schwefelsauren Kobaltoxyds an Schwefelkobalt von der Zusammensetzung CoS ist 0,291 Grm. und an Schwefelkobalt von der Zusammensetzung Co^2S 0,240 Grm.

Es wurde ferner eine nicht bestimmte Menge von schwefelsaurem Kobaltoxyd mit Schwefel gemengt im Wasserstoffgasstrome bei verschiedenen Temperaturen behandelt; es konnten aber keine constanten Gewichte erhalten werden. Bei einer Temperatur von der dunkelsten Rothglühhitze bis zur Weifsglühhitze schwankte das Gewicht bei 24 Behandlungen zwischen 0,762 Grm. und 0,642 Grm. Bei dunkler Rothglühhitze bildet sich ein schwarzes Pulver, das wesentlich aus CoS besteht. Bei starker Rothglühhitze sintert dasselbe etwas zusammen, und ähnelt gepulvertem Schwefelkies; bei Weifsglühhitze schmilzt es leicht zu einer gelben Kugel zusammen, die stark auf die Magnetnadel wirkt.

Da man also nicht auf eine so leichte Weise, wie beim Schwefelmangan, beim Schwefeleisen und beim Schwefelzink aus dem Schwefelkobalt durchs Glühen in Wasserstoffgas eine bestimmte Schwefelungsstufe erhalten kann, so ist man gezwungen, in dem durch Schwefelammonium gefällten

Sch
stim
Kör
Die
so
da
halt
zieh
red

nich
in
ges
con
Sch
sich
setz
met
Es
frü
gers
tete
fels
stall
gass
Nicht
lind
die
Fall
Gr
oxy
rech
1)

Schwefelkobalt nach der alten Methode das Kobalt zu bestimmen. Man oxydirt es durch Salpetersäure oder durch Königswasser, und fällt das Kobaltoxyd durch Kalihydrat. Die Fällung keines Oxyds aber durch Kalihydrat kann ein so fehlerhaftes Resultat geben, wie die des Kobaltoxyds, da es durch Auswaschen nicht gänzlich von einem Kaligehalte befreit werden kann, den man erst aus demselben ausziehen kann, wenn das Oxyd durch Wasserstoffgas zu Metall reducirt, und dann mit Wasser behandelt worden ist.

Nickel.

Wird das durch Schwefelammonium gefällte Schwefelnickel nach Verbrennung des Filtrums mit Schwefelpulver in einem Wasserstoffstrom der starken Rothglühhitze ausgesetzt, so erhält man Schwefelnickel, aber von nicht so constanter Zusammensetzung, wie beim Schwefelmangan, beim Schwefeleisen und beim Schwefelzink. Gewöhnlich bildet sich ein geschmolzenes Schwefelnickel von der Zusammensetzung Ni^2S , von dichtem Bruch, bläsgelber Farbe und metallischem Glanze. Es wirkt stark auf die Magnetnadel. Es ist dies eine Schwefelungsstufe des Nickels, die schon früher von Arfwedson dargestellt worden ist, als er Wasserstoffgas über glühendes schwefelsaures Nickeloxyd leitete').

Dasselbe Schwefelnickel erhält man auch, wenn schwefelsaures Nickeloxyd, nachdem man aus demselben das Krystallwasser verjagt, mit Schwefel gemengt im Wasserstoffgasstrom erhitzt. Aus dem krystallisirten schwefelsauren Nickeloxyd kann man leichter das Krystallwasser durch gelinde Hitze verjagen, ohne daß dabei Säure entweicht, als dies beim krystallisirten schwefelsauren Manganoxydul der Fall ist.

Durch gelinde Erhitzung erhielt Hr. Oesten aus 0,752 Grm. des (viergliedrig) krystallisirten schwefelsauren Nickeloxyds ($\text{NiS} + 6\text{H}$) 0,443 Grm. wasserfreies Salz; die berechnete Menge ist 0,442 Grm.

1) Pogg. Ann. Bd. 1, S. 65.

1,061 Grm. desselben schwefelsauren Nickeloxydes bei starker Rothglühhitze mit Schwefel im Wasserstoffgasstrome erhitzt, gaben 0,307 Grm., 0,306 Grm. und 0,306 Grm. Schwefelnickel. Das Aequivalent des angewandten schwefelsauren Salzes an Schwefelnickel von der Zusammensetzung Ni^2S ist 0,300 Grm.

2,887 Grm. des schwefelsauren Nickeloxydes wurden in einem offenen Porcellantiegel mittelst eines Gebläses geglüht. Es wurde hierdurch die Schwefelsäure vollständig ausgetrieben, und 0,815 Grm. Nickeloxyd erhalten, was genau mit der berechneten Menge übereinstimmt, wenn man die Bestimmung des Atomgewichts von Schneider zu Grunde legt ¹⁾ ($29, \text{H} = 1, 362,5, \text{O} = 100$). Man muß hierbei sorgfältig den Zutritt der reducirenden Gasarten verhindern, wodurch etwas Nickeloxyd reducirt wird. In einem Strome von Wasserstoffgas geglüht wurden 0,638 Grm. metallinisches Nickel erhalten, während die Berechnung 0,639 Grm. giebt. Diese wurden mit Schwefel gemengt zwei Stunden hindurch im Wasserstoffgasstrome der Rothglühhitze ausgesetzt. Es wurden 0,916 Grm. Schwefelnickel erhalten, welches der Zusammensetzung Ni^4S^3 entspricht, also eine höhere Schwefelungsstufe des Nickels als Ni^2S ist, und welche sich der des gewöhnlichen Schwefelnickels NiS nähert. Wurde aber mit dem Glühen im Wasserstoffgasstrome nach Zusetzen von Schwefel noch einmal 2 Stunden hindurch fortgefahren, so wurden 0,847, und nach wiederum 2 Stunden 0,849 Grm. Schwefelnickel erhalten. Aber dieses Schwefelnickel entspricht noch nicht der Zusammensetzung Ni^2S , nach welcher 0,815 Grm. hätten erhalten werden müssen, oder ebenso viel an Gewicht wie das angewandte Nickeloxyd, mit welchem das Schwefelnickel Ni^2S dasselbe Atomgewicht theilt.

3,509 Grm. des schwefelsauren Nickeloxyds wurden darauf erst ohne Zusatz von Schwefel stark geglüht, und sodann mit Schwefel gemengt und ohne Hülfe des Wasserstoffstromes einer sehr starken Rothglühhitze ausgesetzt. Dadurch wurden 0,994 Grm. an Schwefelnickel erhalten,

1) Pogg. Ann. Bd. S. 107, S. 616.

ziemlich genau von der Zusammensetzung Ni^2S , nach welcher 0,991 Grm. hätten erzeugt werden müssen. Als dieselben bei starker Rothglühhitze einem Strome von Wasserstoffgas ausgesetzt wurden, verminderte sich das Gewicht des Schwefelnickels bis auf 0,967 Grm. und darauf mit Hülfe des Gebläses bis auf 0,950 Grm. Als nun das Schwefelnickel unter Zusetzen von Schwefel, ohne Hülfe von Wasserstoffgas geglüht wurde, vermehrte sich das Gewicht bis auf 0,978 Grm. und 0,979 Grm.

Bei einem fernern Versuche gaben 1,026 Grm. Nickeloxyd (durchs Glühen des schwefelsauren Nickeloxyses vermittelst des Gebläses erhalten) mit Schwefel in einem Wasserstoffgasstrome geglüht 1,083 Grm. Schwefelnickel.

Es wurde endlich schwefelsaures Nickeloxyd, nachdem aus ihm das Wasser verjagt worden war, mit Schwefel gemengt in einem Strome von Schwefelwasserstoffgas einer Rothglühhitze ausgesetzt. 1,591 Grm. des schwefelsauren Nickeloxyses gaben auf diese Weise nach wiederholtem Zusetzen von Schwefel 0,557 Grm., 0,562 Grm., 0,574 Grm., 0,569 Grm., 0,574 Grm. und 0,567 Grm. Schwefelnickel.

Aus diesen Versuchen ergibt sich, dafs es nicht möglich ist, durchs Glühen in einem Wasserstoffgasstrome ein Schwefelnickel von einer bestimmten Zusammensetzung zu erhalten. Man ist daher gezwungen, in dem durch Schwefelammonium gefällten Schwefelnickel bei quantitativen Analysen das Nickel nach der alten Methode zu bestimmen; das heifst, es mit Salpetersäure, mit Königswasser oder mit Chlorwasserstoffsäure mit einem Zusatze von chloresurem Kali zu behandeln, und aus der erhaltenen Lösung das Nickeloxyd durch Kalihydrat zu fällen.

C a d m i u m.

Es geht nicht an, das auf nassem Wege erzeugte und getrocknete Schwefelcadmium in einem Wasserstoffstrome zu erhitzen, um wie bei anderen Metallen aus dem Gewichte des auf diese Weise erhaltenen Schwefelmetalls das des Metalls zu bestimmen. Das Schwefelcadmium ist für diese Bestim-

mung zu flüchtig, und wenn bei diesem Versuche selbst eine geringe Hitze angewandt worden ist, so verflüchtigt sich eine nicht unbedeutende Menge.

Blei

Wenn man das Bleioxyd durch Schwefelwasserstoffgas aus seinen Lösungen als Schwefelblei gefällt hat, so pflegt man es auf einem gewogenen Filtrum bei 100° zu trocknen und aus dem Gewichte desselben das des Bleioxyds oder des Bleis zu berechnen. Ich habe indessen schon früher bemerkt, daß durch dieses Verfahren unrichtige Resultate erhalten werden ¹⁾. Je länger das gefällte Schwefelblei einer Temperatur von 100° ausgesetzt wird, desto mehr nimmt es durch Oxydation an der Luft an Gewicht zu, und diese Gewichtszunahme kann mehrere Procenté betragen, wenn das Trocknen längere Zeit fortgesetzt worden ist. Diese Oxydation des Schwefelbleis an der Luft wird auch nicht verhindert, wenn man nach dem Auswaschen dasselbe mit starkem Alkohol auf dem Filtrum übergossen hat.

Häufig wird das auf nassem Wege erhaltene Schwefelblei, besonders wenn man vermuthet, daß es eingemengten Schwefel enthält, durch starke Salpetersäure zu schwefelsaurem Bleioxyd oxydirt; bisweilen auch verwandelt man es durch Chlorwasserstoffsäure in Chlorblei. Aber diese Umänderungen des Schwefelbleis sind langwierig und können mit Verlusten verbunden seyn, wenn sie nicht mit Sorgfalt ausgeführt werden.

Man hat sie indessen nicht nöthig; man kann das Schwefelblei als solches bestimmen, wenn man es nach dem Trocknen und nach Verbrennung des Filtrums mit etwas Schwefelpulver in einem Strome von Wasserstoffgas bei ziemlich starker Rothglühhitze glüht. Wenn zwei Behandlungen der Art dasselbe Gewicht zeigen, so hat man die richtige Menge des Schwefelbleis erhalten, aus welchem man die des Bleioxyds mit großer Sicherheit berechnen

1) Pogg. Ann. Bd. 91, S. 110.

kann. Es verflüchtigt sich bei der Rothglühhitze in der Wasserstoffgas - Atmosphäre kein Schwefelblei. Wendet man eine schwache Rothglühhitze an, so enthält das Schwefelblei mehr Schwefel, als der Zusammensetzung PbS entspricht. Das erhaltene Schwefelblei muß ganz krystallinisch seyn.

Aus 0,890 Grm. schwefelsaurem Bleioxyd erhielt Hr. Oesten bei der Behandlung mit Schwefel und Wasserstoffgas in starker Rothglühhitze 0,703 Grm. Schwefelblei PbS . Die berechnete Menge ist 0,702 Grm. Bei schwacher Rothglühhitze bleibt ziemlich viel schwefelsaures Bleioxyd unzersetzt, und hat seine weiße Farbe behalten.

Wismuth.

Das durch Schwefelwasserstoffgas aus den Lösungen des Wismuthoxyds gefällte Schwefelwismuth gehört zu den wenigen auf nassem Wege erzeugten Schwefelmetallen, die sich beim Trocknen und bei einer Erhitzung bis zu 100° nicht verändern und oxydiren. Es scheint indessen etwas Wasser zu enthalten, wie das analog zusammengesetzte und auf nassem Wege erzeugte Schwefelantimon, aber nicht mehr als 0,5 bis 0,66 Proc., welches erst bei 200° entweicht. Indessen wohl nur in seltenen Fällen kann man von der Reinheit des gefällten Schwefelwismuths überzeugt seyn, fast immer enthält es weniger Wismuth und mehr Schwefel, als es enthalten sollte, besonders da man es bei analytischen Untersuchungen aus ziemlich stark sauren Lösungen, namentlich aus Lösungen in Salpetersäure zu fällen pflegt, und die Salpetersäure das Schwefelwismuth leicht angreift, und zwar schon bei gewöhnlicher Temperatur. Das Schwefelwismuth ist von den Schwefelmetallen, welche aus sauren Lösungen durch Schwefelwasserstoffgas gefällt werden können, eins von denen, welche am leichtesten durch oxydirende Säuren zersetzt werden können. Man darf daher das gefällte Schwefelwismuth nur dann filtriren, wenn die Flüssigkeit stark nach Schwefelwasserstoff riecht. Es ereignet sich sehr oft, daß durchs Stehen nach nicht gar

zu langer Zeit eine solche Flüssigkeit den Geruch nach Schwefelwasserstoff ganz verliert, und die Salpetersäure zersetzend auf das Schwefelwismuth einwirkt. Man muß dann zu der Flüssigkeit mehr Wasser hinzufügen, von Neuem Schwefelwasserstoffgas durch dieselbe leiten, und besonders darauf sehen, daß während des Filtrirens die Flüssigkeit nach Schwefelwasserstoff riecht.

Es ist daher nothwendig, in dem Schwefelwismuth den Gehalt von Wismuth zu bestimmen. Es kann dieß zwar geschehen, wenn man das Schwefelwismuth wie andere Schwefelmetalle in einem Strome von Wasserstoffgas glüht. Da das Schwefelwismuth schon durch bloße Einwirkung einer erhöhten Temperatur sich langsam, wie Schneider gezeigt hat, in metallisches Wismuth verwandelt, so geschieht dieß leichter in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas. Aber auch in dieser wird die vollständige Umwandlung des Schwefelwismuths zu langsam bewirkt, so daß es nicht zweckmäfsig wäre, diese Methode zur Bestimmung des Metalls in der Schwefelverbindung benutzen zu wollen.

Man muß also, um die Menge des Wismuths im Schwefelwismuth zu bestimmen, die alte gewöhnliche Methode anwenden, das Schwefelwismuth durch Salpetersäure zersetzen, und in der salpetersauren Lösung das Wismuthoxyd bestimmen.

Man kann indessen den Wismuthgehalt im Schwefelwismuth durchs Schmelzen mit Cyankalium abscheiden, eine Methode, welche ich schon vor längerer Zeit vorgeschlagen habe ¹⁾. Man schmelzt das Schwefelwismuth mit ungefähr der fünffachen Menge von käuflichem Cyankalium in einem kleinen bedeckten Porcellantiegel zusammen; es wird dadurch das Schwefelwismuth vollständig reducirt. Das Schwefelwismuth erfordert zur Reduction ein längeres Schmelzen bei größerer Hitze, als die oxydirten Verbindungen des Wismuths und die Bleiverbindungen. Schmelzt man zu kurze Zeit bei schwächerer Hitze, so erhält man einen Metallregulus und ein schwarzes Pulver, das eine Mischung

1) Pogg. Ann. Bd. 91, S. 104.

von metallischem Wismuth und von Schwefelwismuth ist; bei längerem Schmelzen aber vereinigt sich gewöhnlich Alles zu einem grofsen metallischen Korne. Die geschmolzene Masse wird mit Wasser übergossen, wodurch sie bis auf das reducirte Wismuth aufgelöst wird. Man giefst die Lösung sobald wie möglich von dem metallischen Wismuth ab, und wäscht dieses erst mit Wasser, dann mit verdünntem und endlich mit etwas concentrirtem Alkohol ab, worauf man nach dem Trocknen sein Gewicht bestimmt. Hat man nach der Behandlung der geschmolzenen Masse mit Wasser neben einem grofsen Regulus von Wismuth schwarzes Pulver erhalten, so mufs letzteres noch einmal mit Cyankalium geschmolzen werden. Beim Schmelzen des Schwefelwismuths mit Cyankalium findet ein Sprützen statt. Geschieht das Schmelzen in einem zu kleinen Porcellantiegel, so wird etwas von der schmelzenden Masse gegen die Unterseite des Deckels gesprützt, und dadurch kann etwas vom Schwefelwismuth sich der Einwirkung des schmelzenden Cyankaliums entziehen. Das Schmelzen mufs daher in einem nicht zu kleinen Porcellantiegel stattfinden.

Bei diesen Reductionen vermittelt des Cyankaliums wird man oft dadurch in Verlegenheit gesetzt, dafs beim Schmelzen mit Cyankalium die Glasur des angewandten Porcellantiegels leicht ziemlich stark angegriffen wird. Früher gab es in der hiesigen königlichen Porcellanfabrik kleine Porcellantiegel, welche der Einwirkung des schmelzenden Cyankaliums widerstanden. Bei Anwendung aber von gewöhnlichen Porcellantiegeln lösen sich kleine Stückchen der Tiegelmasse ab, die man oft nicht gut vollkommen von dem metallischen Wismuth trennen kann, wenn dieses nicht in einem Korne erhalten worden ist. In diesem Falle erhält man indessen immer noch ein gutes Resultat, wenn man auf folgende Weise verfährt: Der anzuwendende kleine Porcellantiegel wird vor dem Versuche gewogen. Nachdem in ihm die Reduction mit Cyankalium vorgenommen worden ist, und man die erkaltete geschmolzene Masse mit Wasser behandelt hat, giefst man die Lösung durch ein

kleines gewogenes Filtrum, auf welchem man auch die größeren Wismuthkugeln mit den vom Tiegel abgelösten Theilchen der Tiegelmasse sammelt und auswäscht. Das Filtrum mit dem Inhalte wird darauf in den gereinigten Tiegel gelegt, getrocknet und mit demselben gewogen.

Kupfer.

Das durch Schwefelwasserstoffgas gefällte Schwefelkupfer wird durch Glühen in einem Porcellantiegel in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas unter Zusetzen von etwas Schwefelpulver vollständig in das Schwefelkupfer Cu^2S verwandelt. Man erhält Resultate, welche vollkommen zuverlässig sind.

Ebenso werden andere Verbindungen des Kupfers, namentlich Kupferoxyd und Kupferoxydul, schwefelsaures Kupferoxyd und andere Kupferoxydsalze unter Zusetzen von Schwefelpulver in einem Strome von Wasserstoffgas vollständig in das Schwefelkupfer Cu^2S verwandelt.

Als Hr. Oesten 1,380 Grm. krystallisirtes schwefelsaures Kupferoxyd, $\text{CuS} + 5\text{H}$, nach Verjagung des Wassers mit Schwefel ohne Hülfe von Wasserstoffgas in einem bedeckten Tiegel erhitzte, erhielt er 0,440 Grm. Schwefelkupfer Cu^2S , und bei einer Wiederholung 0,441 Grm. Mit Schwefel im Wasserstoffgasstrome erhitzt, wurden 0,437 Grm. Schwefelkupfer bei wiederholten Versuchen erhalten. Das Aequivalent des angewandten schwefelsauren Kupferoxyds an Schwefelkupfer Cu^2S ist 0,438 Grm.

Diese leichte Bestimmung des Kupfers macht die viel Zeit raubende gewöhnliche Behandlung des durch Schwefelwasserstoffgas erhaltenen Schwefelkupfers, dasselbe durch Salpetersäure oder durch Königswasser zu oxydiren, und aus der Lösung das Kupferoxyd durch Kalihydrat zu fällen, ganz überflüssig.

Durch die genaue Bestimmung des Kupfers als das Schwefelkupfer Cu^2S ist es bei weitem zweckmäßiger, unter fast allen Verhältnissen das Kupferoxyd aus seinen Lösungen, dieselben mögen neutral oder sauer seyn, durch

Schwefelwasserstoffgas zu fällen. Es ist diese Methode der Abscheidung des Kupfers der Fällung des Oxyds vermittelt Kalihydrats weit vorzuziehen. Denn das gefällte Schwefelkupfer läßt sich sehr leicht auswaschen, wenn man als Waschwasser ein Wasser anwendet, zu welchem man Schwefelwasserstoffwasser hinzugefügt hat, während das durch Kalihydrat ausgeschiedene Kupferoxyd schwer und nur durch langes Waschen von einem Kaligehalte zu befreien ist.

Silber.

Es ist bisweilen zweckmässig, das Silber aus seinen Lösungen durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelsilber zu fällen. Wenn man dasselbe nicht unmittelbar nach der Fällung filtrirt, sondern erst nachdem es sich vollständig abgesetzt hat, so läßt es sich gut filtriren und sehr leicht auswaschen.

Das auf nassem Wege erhaltene Schwefelsilber gehört zu den Schwefelmetallen, die, durch Schwefelwasserstoffgas erzeugt, beim Zutritt der Luft auf einem gewogenen Filtrum bei 100° getrocknet werden können, ohne sich zu verändern. Man kann daher mit Genauigkeit aus dem Gewichte des getrockneten Schwefelsilbers das des Silbers berechnen.

Man kann indessen auch sehr leicht in dem Schwefelsilber den Gehalt an Silber unmittelbar bestimmen, wenn man dasselbe nach dem Trocknen im Porcellantiegel in einem Strome von Wasserstoffgas der Rothglühhitze aussetzt. Es verwandelt sich dadurch sehr leicht in metallisches Silber. Man umgeht dadurch die Behandlung des Schwefelsilbers mit Salpetersäure, und die Fällung als Chlorsilber. Diese Reduction, welche immer geschehen muß, wenn man im Schwefelsilber eingemengten Schwefel vermuthet, ist so leicht auszuführen, daß man sich ihrer statt der Wägung des Schwefelsilbers bedienen kann, zumal, da man in diesem Falle nicht ein gewogenes Filtrum anzuwenden braucht.

Aus einer Lösung von 1,635 Grm. salpetersauren Silber-

oxyds erhielt Hr. Oesten durch Schwefelwasserstoffgas 1,191 Grm. bei 100° getrockneten Schwefelsilbers; die berechnete Menge ist 1,192 Grm. Nach Verbrennung des Filtrums im Wasserstoffstrome geglüht, wurden 0,976 Grm. metallisches Silber erhalten; der Berechnung nach sind 0,977 Grm. darin enthalten.

Quecksilber.

Wenn man mittelst des Schwefelwasserstoffgases aus einer Lösung des Quecksilberoxyds oder des Chlorids Schwefelquecksilber gefällt hat, so kann dasselbe wie das Schwefelsilber auf einem gewogenen Filtrum bei 100° an der Luft getrocknet werden, ohne sich in seiner Zusammensetzung zu verändern, so daß man durch Wägung der getrockneten Schwefelverbindung sehr genau die Menge des Metalls bestimmen kann.

Ist man indessen nicht vollkommen von der Reinheit des Schwefelquecksilbers überzeugt, und will man die Menge des Quecksilbers in demselben bestimmen, so ist eine der besten Methoden, dasselbe aufzulösen, folgende: Man sammelt das Schwefelquecksilber auf einem kleinen Filtrum von nicht zu dickem Papier, und nachdem es ausgewaschen ist, bringt man es noch feucht mit dem Filtrum in ein Becherglas, und übergießt es in demselben mit einer verdünnten Lösung von Kalihydrat. Man leitet darauf durch das Ganze einen Strom von Chlorgas, während man von Zeit zu Zeit umrührt. Wenn man das Becherglas auch nur mäßig während der Operation erwärmt, so ist nach kurzer Zeit das Schwefelquecksilber aufgelöst worden. Man muß hierbei einen Ueberschuß von Kalihydrat vermeiden, so daß die Lösung schnell sauer werden kann. Ist dieß geschehen, so ist auch die Lösung des Schwefelquecksilbers erfolgt. Durch die erste Einwirkung des Chlorgases wird vor der Lösung das Schwefelquecksilber zuerst roth, dann heller und weiß, indem sich die weiße Verbindung von Schwefelquecksilber mit Quecksilberchlorid bildet. In der

Lösung bestimmt man darauf das Quecksilber am besten nach Methoden, von denen später die Rede seyn wird.

Auf diese Weise wird nicht nur das schwarze Schwefelquecksilber aufgelöst, sondern auch der Zinnober, nachdem er pulverisirt worden ist.

Man könnte auch das Schwefelquecksilber in verdünnter Chlorwasserstoffsäure suspendiren, und durch das Gemenge Chlorgas leiten, oder chloresures Kali hinzufügen und erhitzen, aber dadurch erfolgt die Lösung des Schwefelquecksilbers bei weitem später, als durch Kalihydrat und Chlorgas.

Aus neutralen oder ammoniakalischen Lösungen kann man das Quecksilber als Schwefelquecksilber vollkommen durch Schwefelammonium fällen, ohne dafs ein Ueberschuß desselben Schwefelquecksilber auflöst. Dieses Schwefelquecksilber kann mit reinem Wasser ausgewaschen werden. Es ist sicherer, es auf die angeführte Weise aufzulösen, und in der Lösung das Quecksilber zu bestimmen, als es nach dem Trocknen seinem Gewichte nach zu bestimmen. — Um das Quecksilber vollständig durch Schwefelammonium als Schwefelquecksilber fällen zu können, darf in der Lösung nicht freies Kali- oder Natronhydrat, oder auch nicht kohlenaures Alkali zugegen seyn. Solche Lösungen können namentlich entstehen, wenn Quecksilberchlorid mit einer bedeutenden Menge von einem alkalischen Chlormetall verbunden ist; zu einer solchen Lösung kann man Kalihydrat setzen, ohne dafs eine Ausscheidung von Quecksilberoxyd erfolgt. Durch Schwefelammonium (so wie durch Schwefelkalium) erfolgt in einer solchen Lösung kein Niederschlag von Schwefelquecksilber. Man muß in diesem Falle die Lösung durch Chlorwasserstoffsäure übersättigen, und kann dann durch Schwefelwasserstoffgas das Quecksilber als Schwefelverbindung niederschlagen.

U r a n.

Uranoxydul (durch Reduction des Uranoxyds mittelst Wasserstoffgas erhalten) verändert sich nicht im Mindesten, wenn es mit Schwefel gemengt in einer Atmosphäre von

Wasserstoffgas geglüht wird. Man erhält das ursprüngliche Gewicht des Uranoxyduls wieder. — Uranoxyd wird auf diese Weise, wie durch reines Wasserstoffgas, in Oxydul verwandelt.

**VII. Mittheilungen aus dem Laboratorium;
von R. Schneider.**

IV. Ueber das Quecksilberfluorür; von R. Finkener.

Berzelius ¹⁾ hat in Bezug auf das Quecksilberfluorür Folgendes angegeben: Es konnte noch nicht mit Sicherheit hervorgebracht werden. Wird ein Gemisch von Calomel und Fluornatrium in einem Glaskolben erhitzt, so erhält man ein weißes Sublimat, welches sowohl Fluor als Chlor enthält. Fluorwasserstoffsäure trübt nicht salpetersaures Quecksilberoxydul; bei dem Abdampfen entweicht die Wasserstoffsäure und das salpetersaure Salz schießt unverändert an.

Das Quecksilberfluorür war also bis jetzt unbekannt. Ich habe gefunden, daß diese Verbindung auf verschiedene Weise erhalten werden kann.

Wird in eine Auflösung von Fluorsilber, erhalten durch Zusatz von kohlensaurem Silberoxyd zu Fluorwasserstoffsäure, frisch gefälltes Quecksilberchlorür im Ueberschuss eingetragen, so nimmt dasselbe sofort, indem es sich zum Theil in Quecksilberfluorür verwandelt, eine gelbe Farbe an; allmählich wird sämmtliches Silber als Chlorsilber gefällt und Quecksilberfluorür tritt in Lösung. Beim Abdampfen dieser Lösung im Wasserbade erhält man kleine gelbe (kubische?) Krystalle, die aus reinem Quecksilberfluorür bestehen.

¹⁾ Lehrbuch Bd. III, S. 867.

Noch leichter und bequemer wird diese Verbindung erhalten durch Eintragen von frisch gefälltem kohlensauren Quecksilberoxydul in Fluorwasserstoffsäure ¹⁾). Dabei findet unter Entweichen der Kohlensäure sofort die Bildung von Quecksilberfluorür statt. Anfangs bleibt Alles gelöst; bei weiterem Eintragen des kohlensauren Salzes, womit solange fortgefahren wird, als die Zersetzung energisch stattfindet, scheidet sich ein schweres, hellgelbes, krystallinisches Pulver ab. Dieses ist Quecksilberfluorür. Durch Waschen mit wenig Wasser, Abpressen zwischen Fließpapier und Trocknen über Schwefelsäure und Kalk wird es leicht rein erhalten.

Behufs der Analyse wurde die feingeriebene Substanz in einem geräumigen Platintiegel in stark verdünnter Salpetersäure aufgelöst, mit Salzsäure versetzt, das gefällte Quecksilberchlorür auf ein gewogenes Filtrum gebracht und nach dem Trocknen bei 70 bis 80° C. gewogen. Aus dem Filtrat wurde das Fluor nach der von H. Rose ²⁾ angegebenen Methode als Fluorcalcium bestimmt. Zur Controlle wurde dieß durch Schwefelsäure in schwefelsaure Kalkerde verwandelt und diese gleichfalls gewogen.

In einem anderen Falle wurde die stark verdünnte salpetersaure Auflösung des Quecksilberfluorürs in einen Ueberschuß einer mit Schwefelwasserstoffwasser versetzten Auflösung von kohlensaurem Natron eingetragen, das gefällte Schwefelquecksilber nach dem Auswaschen mit Salzsäure und chlorsaurem Kali behandelt, aus der filtrirten, von Chlor befreiten Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff das Quecksilber gefällt und als Schwefelquecksilber gewogen. Das Fluor wurde auf dieselbe Weise wie bei der ersten Analyse bestimmt.

Die erhaltenen Resultate waren folgende:

- 1) 1,107 Grm. angewandter Substanz gaben 1,185 Grm. Quecksilberchlorür und 0,189 Grm. Fluorcalcium. Aus

1) Frisch gefälltes reines Quecksilberoxydul scheint von Fluorwasserstoffsäure fast gar nicht angegriffen zu werden.

2) Handbuch der anal. Chemie Bd. II, S. 552.

diesen 0,189 Grm. Fluorcalcium wurden 0,327 Grm. schwefelsaure Kalkerde erhalten, denen 0,188 Grm. Fluorcalcium entsprechen.

- 2) 1,037 Grm. Substanz gaben 1,097 Grm. Schwefelquecksilber und 0,178 Grm. Fluorcalcium, resp. 0,312 Grm. schwefelsaure Kalkerde, denen 0,179 Grm. Fluorcalcium entsprechen.

Der Formel des Quecksilberfluorürs (Hg_2Fl) entsprechen folgende Zahlen:

	Berechnet.	Gefunden.		
		I.	II.	Mittel.
$\text{Hg}^2 = 200$	91,32 Proc.	90,91	91,19	91,01
$\text{Fl} = 19$	8,68 "	8,32	8,36	8,34
<u>219</u>	<u>100,00</u>	<u>99,23</u>	<u>99,55</u>	<u>99,39</u>

Aus einer fluorwasserstoffsäuren Auflösung von Quecksilberfluorür, wie man sie durch Eintragen von kohlen-saurem Quecksilberoxydul in stark verdünnte Fluorwasserstoffsäure erhält, scheiden sich beim Verdampfen im Wasserbade kleine gelbe, mit einander verwachsene Krystalle aus. Wird die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (über Schwefelsäure und Kalk) verdunstet, so sind die ausgeschiedenen Krystalle größer, aber auch so innig mit einander verwachsen, daß ihre Form nicht mit Sicherheit erkannt werden kann. Es scheinen Würfel zu seyn.

Die Analyse dieser Krystalle, gleichviel ob dieselben bei gewöhnlicher oder bei höherer Temperatur angeschossen waren, führte ebenfalls zu der Formel Hg_2Fl , wie sich aus folgenden Zahlen ergibt:

- 1) 0,987 Grm. (bei 50 bis 60° krystallisirt) gaben 1,052 Grm. Quecksilberchlorür und 0,170 Grm. Fluorcalcium, resp. 0,298 Grm. schwefelsaure Kalkerde (entsprechend 0,171 Grm. CaFl).
- 2) 0,923 Grm. (bei gewöhnlicher Temperatur angeschossen) gaben 0,986 Grm. Quecksilberchlorür und 0,158 Grm. Fluorcalcium, resp. 0,274 Grm. schwefelsaure Kalkerde (entsprechend 0,157 Grm. CaFl).

Die Formel Hg_2F_2 verlangt:	Gefunden	
	I.	II.
91,32 Proc.	90,71	90,92
8,68 "	8,39	8,34
100.	99,10.	99,26.

Das Quecksilberfluorür wird von Wasser theilweise zersetzt; es bildet sich Quecksilberoxydul und Fluorwasserstoffsäure, in welcher sich ein Theil des unzersetzten Fluorürs auflöst. Diese Zersetzung scheint schon durch den Wassergehalt der Luft bewirkt zu werden, da die Verbindung sich beim Liegen an der Luft (besonders bei Zutritt des Lichts) leicht schwärzt. In trockner Luft läßt sich das Quecksilberfluorür bis ungefähr 260°C. erhitzen, ohne zersetzt zu werden; bei höherer Temperatur sublimirt Quecksilber, während gleichzeitig das Glas, in dem das Erhitzen stattfindet, stark angegriffen wird.

Kali scheidet aus einer fluorwasserstoffsäuren Auflösung von Quecksilberfluorür Quecksilberoxydul aus.

Aetzammoniakflüssigkeit bringt in derselben einen schwarzen Niederschlag hervor, der jedoch gleich nach seiner Entstehung die schwarze Farbe verliert und mehr oder weniger grau wird. Filtrirt man die schwach alkalische Flüssigkeit sogleich ab, so enthält dieselbe eine erhebliche Menge Quecksilberoxyd aufgelöst und setzt nach kurzer Zeit eine weiße Masse ab, die sich in ziemlich concentrirter Salzsäure löst und die Quecksilber, Ammoniak und Fluor als wesentliche Bestandtheile enthält. Auf diese Substanz werde ich bei einer späteren Gelegenheit ausführlich zurückkommen.

Wird der schwarze Niederschlag mit verdünnter Salpetersäure übergossen, so bildet sich unter Stickstoffoxyd-Entwicklung salpetersaures Quecksilberoxydul, das in Lösung tritt, während eine weiße Quecksilberoxyd-haltige Masse zurückbleibt. Bekanntlich verhält sich das salpetersaure Quecksilberoxydul unter gewissen Umständen auf ähnliche Weise: in concentrirter Lösung wird es durch einen grossen Ueberschufs von Ammoniak theilweise in Queck-

silber und eine Quecksilberoxyd-Verbindung zersetzt. Bei dem Quecksilberfluorür scheint diese Zersetzung immer vor sich zu gehen. Selbst wenn man zu einer wenig freie Fluorwasserstoffsäure enthaltenden, stark verdünnten Auflösung von Quecksilberfluorür eine kleine Menge verdünnter Ammoniakflüssigkeit setzt, so dafs noch eine saure Reaction stattfindet, enthält die sogleich filtrirte Flüssigkeit eine erhebliche Menge Quecksilberoxyd und der Niederschlag, auch wenn er bei gewöhnlicher Temperatur und unter Abhaltung des Lichts getrocknet wurde, metallisches Quecksilber.

Vollständig ist die Zersetzung, wenn man trocknes Quecksilberfluorür einige Zeit unter häufigem Umrühren mit Ammoniakflüssigkeit behandelt. Verdünnte Salpetersäure zieht dann aus dem Rückstande, bei längerer Berührung mit demselben, eine Menge Quecksilber aus, die von dem Quecksilbergehalte des angewandten Fluorürs sehr nahe die Hälfte beträgt. 1,993 Grm. Fluorür (mit 91,32 Proc. Hg) auf diese Weise behandelt, gaben bei der Fällung des salpetersauren Auszuges mit Salzsäure 1,053 Grm. Quecksilberchlorür, entsprechend 44,87 Proc. Quecksilber.

Von trockenem Ammoniakgas wird das Quecksilberfluorür geschwärzt. Um die Menge des hierbei absorbirten Ammoniaks zu bestimmen, wurde die feingeriebene Substanz in eine Kugelhöhre gebracht und diese zwischen zwei ungefähr 2 Fufs lange, mit frisch geglühten Kalkstücken gefüllte Glasröhren eingeschaltet, von denen die eine mit der zur Ammoniak-Entwicklung dienenden Retorte, die andere mit einer rechtwinklich gebogenen, unter Quecksilber mündenden engen Glasröhre verbunden war. In diesem Apparate wurde das nach der oben beschriebenen Methode dargestellte Quecksilberfluorür längere Zeit der Einwirkung des Ammoniaks bei gewöhnlicher Temperatur ausgesetzt. Dabei zeigte sich, dafs nur eine äufserst langsame Absorption stattfand; dieselbe war selbst nach mehrtägigem Darüberleiten des Gases noch nicht beendet.

Etwas schneller verlief die Absorption bei Anwendung

von Quecksilberfluorür im Zustande sehr feiner Vertheilung, wie es durch Zusatz von Fluorkalium zu einer Auflösung von krystallisirtem Quecksilberfluorür in verdünnter Fluorwasserstoffsäure erhalten wird ¹⁾. In diesem Falle war die Absorption nach zwei- bis dreitägiger Behandlung des Fluorürs mit Ammoniak beendet; es fand keine fernere Gewichtszunahme mehr statt. Die erhaltenen Resultate waren folgende:

- 1) 1,389 Grm. Hg^2Fl absorbirten 0,108 Grm. Ammoniak
- 2) 1,522 Grm. Hg^2Fl absorbirten 0,114 Grm. Ammoniak.

Diese Zahlen drücken sehr nahe das Verhältniß gleicher Aequivalente aus, führen also zu der Formel $\text{Hg}_2\text{Fl}, \text{NH}_3$.

	Berechnet:	Gefunden:		
$\text{Hg}^2\text{Fl} = 219$	92,80 Proc.	I.	II.	Mittel.
$\text{NH}_3 = 17$	7,20 "	7,21	6,97	7,09
	<hr/> 236			
	100,00.			

In trockener Luft scheint das Quecksilberfluorür-Ammoniak beständig zu seyn. Auch wenn es in einem trocknen Luftstrome bis 100°C . erwärmt wird, giebt es nur sehr wenig Ammoniak (0,2 Proc.) ab; zugleich wird eine sehr kleine Menge von metallischem Quecksilber ausgeschieden. Durch Wasser scheint es in Quecksilber und eine Quecksilberoxyd-Verbindung zerlegt zu werden.

V. Ueber Wismuth- und Antimonjodosulfuret; von R. Schneider.

Schon gelegentlich meiner früheren Mittheilungen ¹⁾ über die Darstellung des Jodwismuths aus Jod und Schwefelwismuth habe ich angegeben, dafs nach beendigter Subli-

- 1) Das auf diese Weise dargestellte Quecksilberfluorür, ein hellgelbes, sehr lockeres Pulver, hält beim Auswaschen ziemlich hartnäckig eine kleine Menge von fluorwasserstoffsäurem Fluorkalium zurück, das indefs durch fortgesetztes Waschen vollständig entfernt werden kann. In 100 Theilen dieses Fluorürs wurden 91,08 Proc. Quecksilber und 8,33 Proc. Fluor gefunden, — Zahlen also, die der Formel Hg_2Fl fast genau entsprechen.
- 2) Diese Annal. Bd. 99, S. 470.

mation am Boden des Kolbens ein spröder, krystallinisch-strahliger Rückstand bleibt, der Wismuth, Jod und Schwefel enthält.

Bei näherer Untersuchung hat sich gezeigt, dafs dieser Rückstand aus etwas unverändertem Jodwismuth, zum grössten Theil aber aus einer Verbindung besteht, deren Zusammensetzung in der Formel BiJS^2 ihren einfachsten Ausdruck findet. Diese Verbindung ist in Form kleiner glänzender stahlgrauer Krystallnadeln in die Masse des Jodwismuths eingelagert und kann daraus durch Behandeln mit verdünnter Salzsäure, worin nur das Jodwismuth sich löst, leicht ausgesondert werden.

Dieselbe Verbindung wird stets und am Leichtesten erhalten, wenn man in schmelzendem bis zum Sieden erhitzten Jodwismuth soviel pulverisirtes Schwefelwismuth aufgelöst, als jenes aufzunehmen vermag. Beim Erkalten erfüllt sich die Masse mit zahlreichen Krystallen der neuen Verbindung, die von dem Jodwismuth, in das sie eingelagert sind, durch verdünnte Salzsäure vollständig befreit werden können. Das Behandeln mit Salzsäure mufs indefs so oft wiederholt und so lange fortgesetzt werden, bis reines Wasser auch bei längerer Berührung mit den Krystallen nicht mehr milchicht getrübt wird.

Endlich kann die Verbindung, wie Hr. Linau gefunden hat, auch durch Sublimation erhalten werden und zwar in schönen glänzenden, bisweilen zolllangen Nadeln. Man verfährt dabei am Besten so, dafs man in einem geräumigen Thontiegel Jod, Schwefel und Schwefelwismuth übereinander schichtet und den Tiegel bei aufgelegtem Deckel längere Zeit einer höheren Temperatur aussetzt. Der Rückstand im Tiegel findet sich dann oberflächlich mit Krystallen der neuen Verbindung bekleidet.

Die Analyse dieser Verbindung wurde nach bekannten Methoden ausgeführt. Behufs der Bestimmung des Wismuths und des Schwefels wurde die Substanz mit Salpeter und Soda geschmolzen, das Wismuth als Oxyd, der Schwefel als schwefelsaure Baryterde gewogen. Für den Zweck der

Jodbestimmung wurde die freigeriebene Substanz anhaltend mit mäßig concentrirter Kalilösung digerirt und aus der angesäuerten Lösung des Jod als Jodsilber gefällt. Die Resultate waren folgende:

1) 0,914 Grm. gaben 0,580 Grm. schwefelsaure Baryterde und 0,580 Grm. Wismuthoxyd.

2) 1,138 Grm. gaben 0,724 Grm. Jodsilber.

Diese Data führen zu der Formel Bi JS_2 .

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
$\text{Bi} = 208$	56,6 Proc.	56,9	—
$\text{J} = 127$	34,7 "	—	34,36
$\text{S}_2 = 32$	8,7 "	8,7	—
367	100,0.		

Diese Verbindung kann hiernach aufgefaßt werden als *Wismuthjodosulfuret* (Bi JS_2); d. h. als Schwefelwismuth, in dem $\frac{1}{3}$ des Schwefels durch Jod vertreten ist; sie läßt sich aber auch betrachten als aus 1 Aequiv. Jodwismuth und 2 Aequiv. Schwefelwismuth zusammengesetzt $= \text{Bi J}_3$, 2 Bi S_3 . Das chemische Verhalten derselben spricht mehr für die erste als für die letztere Formel.

Außerlich hat das Wismuthjodosulfuret viel Aehnlichkeit mit dem Wismuthglanz und scheint, soweit sich bei der mikroskopischen Betrachtung erkennen läßt, mit diesem dieselbe Gestalt zu haben. Die Krystalle sind stahlgrau und zeigen lebhaften Metallglanz.

Weder von kaltem noch von siedendem Wasser wird diese Verbindung angegriffen. Auch verdünnte Mineralsäuren sind ohne Wirkung. Concentrirte siedende Salzsäure dagegen bewirkt unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung vollständige Zersetzung; ebenso concentrirte Salpetersäure unter Ausscheidung von Jod und Schwefel. Durch erwärmte Kalilösung wird der Verbindung das Jod vollständig entzogen; im Rückstande bleibt ein Wismuthoxysulfuret. Aehnlich aber weit träger wirkt Aetzammoniakflüssigkeit. Auch durch Kochen mit Wasser und Zinkoxyd wird dem Wismuthjodosulfuret allmählich Jod entzogen, das als Jod-

zink in Lösung tritt; doch findet diese Zersetzung nur sehr langsam und unvollständig statt.

Beim Erhitzen unter Luftabschluss schmilzt die Verbindung und verliert Jodwismuth; ein Theil des Jods bleibt indess beim Rückstande und kann auch durch anhaltendes Erhitzen desselben nicht ausgetrieben werden.

Unter ganz ähnlichen Verhältnissen wie bei der Darstellung des Jodwismuths das Wismuthjodosulfuret, wird bei der Darstellung des Jodantimons (aus Jod und Schwefelantimon) die entsprechende Antimon - Verbindung, das *Antimonjodosulfuret* erhalten. Weit leichter indess läßt sich diese Substanz darstellen durch Auflösen von pulverisirtem Schwefelantimon in schmelzendem Jodantimon und Behandeln der langsam erstarrten Masse mit verdünnter Salzsäure. Darin löst sich nur der Ueberschuß des Jodantimons auf und das Antimonjodosulfuret, das in jenes eingelagert war, bleibt im reinen Zustande übrig.

Behufs der Analyse wurde die Verbindung durch kochende Sodalösung zersetzt, darauf Essigsäure bis zur sauren Reaction zugesetzt, die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffgas übersättigt, das Schwefelantimon abfiltrirt und aus dem von Schwefelwasserstoff befreiten Filtrate das Jod durch Silberlösung gefällt. In dem Schwefelantimon wurde der Gehalt an Antimon bestimmt. Eine andere Menge der Substanz wurde mit Salzsäure und chlórsaurem Kali bis zur völligen Lösung behandelt und aus der mit Weinsäure versetzten, stark verdünnten Flüssigkeit die Schwefelsäure als schwefelsaure Baryterde gefällt.

Die erhaltene Resultate waren folgende:

- 1) 1,003 Grm. gaben 0,856 Grm. BaO , SO_3 und 0,438 Grm. Antimon.
- 2) 1,890 Grm. gaben 1,568 Grm. Jodsilber.

Diesen Werthen entspricht die Formel Sb J S_2 :

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
Sb = 120,3	43,07 Proc.	43,67	—
J = 127	45,48 "	—	44,81
S ₂ = 32	11,45 "	11,76	—
<u>279,3</u>	<u>100,00.</u>		

Die Krystalle des Antimonjodosulfurets zeigen, wenn sie unverletzt sind, lebhaften Metallglanz, sind von dunkelrothbrauner Farbe, unter dem Mikroskop mit rubinrother Farbe durchscheinend und geben ein dunkelkirschrothes Pulver. Sie haben äußerlich eine unverkennbare Aehnlichkeit mit dem Rothspießglanzerz, zu dem sie auch durch ihre Zusammensetzung in eine sehr nahe Beziehung gestellt sind. Sie können nämlich als solches betrachtet werden, in dem der Sauerstoff durch eine aequivalente Menge von Jod vertreten ist. Der einfachste formularische Ausdruck für ihre Zusammensetzung ist, wie gesagt, SbJS_2 ; doch lassen sie sich auch betrachten als eine Verbindung von 1 Aequiv. Jodantimon mit 2 Aequiv. Schwefelantimon = SbJ_3 , 2SbS_3 .

Gegen Wasser und Säuren verhält sich das Antimonjodosulfuret ähnlich wie die entsprechende Wismuthverbindung. Aetzende und kohlensaure Alkalien dagegen entziehen der Verbindung nicht nur das Jod, sondern es tritt auch ein Theil des Schwefels und des Antimons (als Schwefelsalz) in Lösung, beim Erkalten zum Theil als Kermes sich ausscheidend.

Wird feingepulvertes Antimonjodosulfuret mit einem Ueberschufs von Zinkoxyd und Wasser gekocht, so wird ihm allmählich der ganze Jodgehalt entzogen. Im Rückstande befindet sich neben dem überschüssigen Zinkoxyd eine Substanz, die annähernd nach der Formel SbOS_2 , also dem Rothspießglanzerz entsprechend zusammengesetzt ist. Dieselbe bleibt bei der Behandlung jenes Rückstandes, mit stark verdünnter Salzsäure, worin das Zinkoxyd sich löst, als ein rothbraunes Pulver zurück, dem indess bei längerer Berührung mit schwacher Salzsäure leicht etwas Antimon als Oxyd entzogen wird.

Die Methode, nach der die hier beschriebenen Verbindungen erhalten wurden, bietet deshalb einiges Interesse, weil sie zeigt, daß die schmelzenden Chlor-, Brom- und Jodmetalle vortreffliche Lösungsmittel für die entsprechenden Schwefelverbindungen sind. Diese letzteren scheiden sich aus solchen Lösungen entweder unverändert und dann bisweilen sehr schön krystallisirt [z. B. das Einfach-Schwefelzinn ¹⁾] wieder ab oder sie bilden, und dies ist der häufigere Fall, krystallisirte Verbindungen nach Art der oben beschriebenen. So krystallisirt, wie ich früher ²⁾ gezeigt habe, aus einer Auflösung von Zinnober in schmelzendem Quecksilberchlorid die Verbindung $\text{Hg}_3 \text{Cl S}_2$, aus einer Auflösung von Schwefelwismuth in schmelzendem Chlorwismuth die Verbindung Bi Cl S_2 u. s. w.

Berichtigung.

In No. I dieser Mittheilungen (Aprilheft) ist über die Einwirkung von Stibäthyl auf Senföhl eine Angabe gemacht worden, die einer Berichtigung bedarf.

Hr. Schellbach hatte sich nämlich bei seinen ersten Versuchen, bei denen die früher erwähnte krystallisirte Substanz erhalten wurde, eines Stibäthyls bedient, das, wie sich erst später herausstellte, Jodäthyl enthielt. Da dieses Stibäthyl nicht in meinem Laboratorium dargestellt und da mir der Gehalt desselben an Jodäthyl unbekannt war, so konnte ich in den damit erhaltenen Krystallen unmöglich Jod voraussetzen; dagegen war ich um so geneigter, dieselben für das früher bezeichnete complicirte Diamin (für dessen Bildung ohnehin vielfache Analogien sprachen) zu halten, als bei der Prüfung derselben wenn auch nicht starke, so doch deutliche Reactionen auf Stickstoff und Schwefel erhalten wurden. Es verdient Berücksichtigung, daß bei dieser ersten Prüfung nur über sehr kleine Mengen der betreffenden Substanz verfügt werden konnte.

Als Hr. Schellbach bei späteren Versuchen (die übri-

1) Diese Ann. Bd. 95, S. 169.

2) Diese Ann. Bd. 95, S. 167 u. Bd. 93, S. 464.

gens nicht in meinem Laboratorium angestellt wurden) ein jodfreies Stibäthyl auf Senföl einwirken liefs, erhielt er, selbst nach längerem Erwärmen des Gemisches in zugeschmolzenen Röhren, keine Krystalle; solche bildeten sich erst, als dem Gemisch von Stibäthyl und Senföl Jodäthyl hinzugefügt wurde. Es war damit angedeutet, dafs für die Bildung jener Krystalle die Gegenwart von Jodäthyl wesentliche Bedingung sey und dafs Jod einen Bestandtheil derselben ausmache. Hr. Schellbach hat nun in der That gefunden, dafs diese Krystalle durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Weingeist oder Wasser von den Bestandtheilen des Senföls frei erhalten werden und dafs sie die Zusammensetzung des Stibäthylumjodürs besitzen. Der Umstand, dafs dieser Verbindung etwas Senföl hartnäckig anhaftet, macht es erklärlich, dafs in dem früher erhaltenen Präparate, das nur einmal aus Weingeist umkrystallisirt war, Stickstoff und Schwefel nachgewiesen werden konnten.

Berlin, den 29. Mai 1860.

R. Schneider.

VIII. *Ueber ein einfaches Verfahren, mit Anwendung von Eisensalzen unmittelbar kräftige, positive Photographien zu erzeugen;*
von F. Zöllner.

In neuerer Zeit hat Hr. Niepce de Saint-Victor ein Verfahren bekannt gemacht ¹⁾, durch welches man mit Anwendung des salpetersauren Uranoxydes Lichtbilder erhalten kann, die durch Behandlung mit salpetersaurem Silberoxyd zum Vorschein kommen. Man tränkt zu diesem Zwecke ein Blatt Papier mit einer Lösung von salpetersaurem Uranoxyd, bedeckt dasselbe, nachdem es getrocknet ist, mit dem zu copirenden negativen Bilde und setzt es ungefähr eine Viertelstunde dem directen Sonnenlichte aus. Legt man alsdann das exponirte Papier in eine Lösung von salpeter-

1) *Comptes rend. T. XLVI, p. 452. 489.*

saurem Silberoxyd, so erscheint ein positives Bild in braunrother Farbe, das sich durch Schärfe und Deutlichkeit auszeichnet. Einige Zeit später theilte Hr. Magnus in der Gesamtsitzung der Berliner Academie am 29. April 1858 einige Verbesserungen mit, welche Hr. O. Hagen in dem so eben mitgetheilten Verfahren gefunden hat. Diese Verbesserungen bestehen in Folgendem:

- 1) Es muß ungeleimtes Papier angewandt werden oder das geleimte durch Kochen mit Wasser vom Leim befreit werden.
- 2) Das angewandte Uransalz darf keine freie Salpetersäure enthalten und nicht durch die Beimengungen des käuflichen Uransalzes wie Kupfer und Arsenik verunreinigt seyn.
- 3) Die wässerige Silbersalzlösung erhält einen Zusatz von Alkohol oder Aether.

Mit Beobachtung dieser Vorschriften ist es Hrn. Hagen gelungen, Bilder in grauschwarzem Tone zu erhalten, welche 30 höchstens 60 Sekunden, auf Löschpapier sogar nur 15 Sekunden Expositionszeit erfordern.

Auf die angeführten Punkte Bezug nehmend giebt Hr. Hagen eine Theorie des hierbei stattfindenden chemischen Processes und bringt denselben mit der Eigenthümlichkeit der alkoholigen Lösungen des salpetersauren Uranoxydes in Verbindung, welche dem Sonnenlichte exponirt, sich zu Oxydul reduciren. Zur genaueren Feststellung dieser theoretischen Ansicht unternahm ich eine hierauf bezügliche Untersuchung, durch welche ich zu Resultaten geführt worden bin, welche abgesehen von ihrem wissenschaftlichen Interesse, wie ich glaube auch für die practische Photographie und ihre allgemeinere Verbreitung nicht ohne Bedeutung sind.

Es kam mir zunächst darauf an, den im Lichte stattfindenden Reductionsprocess des salpetersauren Uranoxydes sichtbar zu machen und zu diesem Zwecke den frei werdenden Sauerstoff an einen Körper zu binden, durch dessen Oxydation eine deutlich hervortretende Färbung an denjenigen Stellen des Papiere entsteht, an welchen das Licht

seine reducirende Wirkung geltend macht. Ein solcher Körper bot sich mir in dem Jodkaliumstärkekleister dar; ich legte daher das mit salpetersaurem Uranoxyd getränkte und dann getrocknete Papier auf eine verdünnte Stärkekleisterlösung, in welcher geringe Mengen von Jodkalium aufgelöst waren und setzte das so präparirte Papier getrocknet dem directen Sonnenlichte aus. Schon nach Verlauf von wenigen Sekunden fing das Papier an sich merklich zu bläuen und nach 10 Minuten hatte dasselbe eine tief blaugraue, etwas ins Violette spielende Farbe angenommen, so dafs ich schon bei der ersten Wiederholung dieses Versuches, wobei das Papier mit einer undurchsichtigen Schrift auf transparentem Papier bedeckt war, die getreuen und scharfen Züge dieser Schrift in weifser Farbe auf blauem Grunde erhielt. Die Empfindlichkeit wurde, wie es schien, noch etwas erhöht, wenn man die salpetersaure Uranoxyd-Lösung mit reinem Stärkekleister versetzte. Zur Fixirung des Bildes ist es nur erforderlich dasselbe gehörig mit destillirtem Wasser abzuspülen, wobei die Farbe noch weit deutlicher hervortritt und zugleich einen mehr blauen Ton annimmt.

Wenn nun aus dem hier beschriebenen Versuch hervorgeht, dafs durch die Einwirkung des Lichtes auf das erwähnte Uranpapier in der That eine Sauerstoffentwicklung stattfindet und somit die von Hrn. Hagen aufgestellte Ansicht bestätigt wird, so müssen nun auch alle die oben angeführten Umstände, welche die Empfindlichkeit des Papiers bei dem Niepce'schen Verfahren vermehren, bei der Behandlung des Uranpapiers mit Jodkaliumstärkekleister vermindern, da es hier gerade darauf ankommt, allen disponiblen Sauerstoff ungetheilt auf die Zersetzung des Jodkaliums zu verwenden. In der That gelangen mir auch die Bilder auf Löschpapier nur äufserst unvollkommen und erwies sich die Gegenwart geringer Mengen von freier Säure ohne merklichen Einflufs auf die Empfindlichkeit des Papiers.

In der Absicht, meine Untersuchungen in derselben Weise

an Eisensalzen fortzusetzen, deren Zerlegbarkeit durch Licht schon anderweitig bekannt war ¹⁾, behandelte ich ein mit Eisenchlorid präparirtes Papier mit Jodkaliumlösung und beobachtete an allen mit dieser Lösung in Berührung gewesenen Stellen durch Ausscheidung von Jod eine tief schwarzblaue Färbung des Papiers. Wurde hingegen das mit Eisenchlorid überzogene Papier hinreichend lange dem Lichte ausgesetzt, so verlor es die Eigenschaft, sich in Berührung mit Jodkaliumlösung zu schwärzen. Ganz dasselbe Verhalten zeigte ein mit Eisenrhodanid präparirtes Papier und es war somit hierdurch die Möglichkeit gegeben, mit Anwendung gewisser Eisensalze und Jodkaliumlösung *unmittelbar positive Photographien* zu erzeugen.

Von der soeben angegebenen Reaction machten alle von mir untersuchten Verbindungen des Eisenoxydes mit organischen Säuren eine Ausnahme. Vermischt man aber eine gewisse Menge einer Lösung von oxalsaurem Eisenoxyd mit Eisenchloridlösung, so erhält man ein Gemenge, dessen Empfindlichkeit um sehr viel gröfser ist, als Eisenchlorid allein. Während ein mit letzterem getränktes Papier sich in der Sonne erst in 15 bis 20 Minuten entfärbt, thut dies ein mit der erwähnten Mischung präparirtes Papier schon in 2 Minuten. Diese Eigenschaft, die Empfindlichkeit der Eisenchloridlösung so bedeutend zu steigern, kommt jedoch von den von mir untersuchten organischen Eisenverbindungen dem oxalsauren Eisenoxyd allein zu.

Es sey mir nun gestattet, im Folgenden kurz das Verfahren mitzutheilen, wie sich dasselbe nach vielen Versuchen zur Herstellung photographischer Copien nach den oben angedeuteten Principien als das beste und einfachste bewährt hat.

Man bereitet ein Gemisch aus 1 Vol. concentrirter Eisenchloridlösung, 6 Vol. mit einer concentrirten Lösung von oxalsaurem Eisenoxyd ²⁾ und 14 Vol. destillirten Wassers. Auf

1) Gmelin, Handbuch der Chemie 1843, S. 164. *Draper, Phil. Mag. Sept. 1857.*

2) Das oxalsaurer Eisenoxyd wurde dargestellt, indem man das aus einer

diesem Gemisch läßt man an einem dunklen Orte ein mit Stärke geleimtes Papier ¹⁾ 30 bis 60 Sekunden schwimmen und hängt dasselbe zum Trocknen auf. Das vollkommen getrocknete Papier, welches eine schwach gelbe Farbe hat, wird nun mit dem zu copirenden Gegenstande auf der präparierten Seite bedeckt und unter einem photographischen Copirrahmen dem Lichte ausgesetzt. In weniger als 3 Minuten findet im Sonnenlichte eine vollkommene Entfärbung aller nicht bedeckten Stellen statt und die Copie ist vollendet. Um die nicht vom Lichte getroffenen Stellen sogleich kräftig hervortreten zu lassen, bestreicht man das Papier mit einer Lösung von Jodkalium in Albumin (2 bis 3 Grm. Jodkalium auf das Weisse von 3 Eiern), spült alsdann das ganze Bild auf beiden Seiten gehörig mit gewöhnlichem Wasser ab und trocknet dasselbe zwischen Löschpapier. Die Anwendung des Albumins zur Lösung des Jodkaliums ist sehr wesentlich, indem an allen dunklen Stellen des Bildes durch Ausscheidung von Jod das Eiweiß wahrscheinlich in seine unlösliche Modification übergeführt und hierdurch das Verwaschen der Conturen beim Behandeln mit Wasser vermieden wird. Daher der Glanz an allen dunklen Stellen. Beim Abwaschen der Bilder beobachtet man eine Veränderung des Farbentones von Braunschwarz in Blauschwarz.

Zur Anwendung dieses Papieres in der Camera obscura habe ich mich bis jetzt vergeblich bemüht, die Empfindlichkeit desselben zu steigern. Indessen ist es mir gelungen auf Papier, welches mit einer concentrirten Lösung von zweifach chromsauren Kali getränkt worden ist ²⁾, in verhältnißmäßiger kurzer Zeit negative Bilder in der Camera obscura zu erzeugen, die jedoch bis jetzt zu wenig intensiv

Eisenchloridlösung mit Ammoniak gefällte und gehörig ausgewaschene Eisenoxydhydrat an einem dunklen Orte in einer concentrirten Lösung von Oxalsäure auflöste. Durch etwas freie Säure wird die Empfindlichkeit erhöht.

- 1) Am besten das im Handel unter dem Namen »negatives photographisches Papier« vorkommende mit dem Wasserzeichen: De Canson Frères.
- 2) *Cosmos Vol. VIII, p. 7 — 11. Bull. de la soc. d'enc. Oct. 1857, p. 598.*

sind, um hiervon positive Copien anzufertigen. Sichtbar werden diese Bilder ebenfalls durch Jodkaliumlösung gemacht, zu der eine Spur von verdünnter Schwefelsäure gesetzt ist. Die Empfindlichkeit dieses, mit zweifach chromsaurem Kali präparirten Papiers ist übrigens so außerordentlich groß, daß ein theilweis bedeckter Streifen desselben bei 2 Zoll Entfernung von der Flamme einer Argand'schen Lampe schon nach 2 Minuten eine deutliche Einwirkung des Lichtes an den nicht bedeckt gewesen Stellen zeigt.

Abgesehen von der großen Einfachheit und Wohlfeilheit des beschriebenen Verfahrens verdienen noch folgende Umstände hervorgehoben zu werden.

- 1) Soweit bis jetzt die Erfahrung reicht, kann das präparirte Papier bequem 8 bis 14 Tage vor dem Gebrauche präparirt und im Dunkeln aufbewahrt werden, ohne irgend wie seine Brauchbarkeit zu verlieren. In Betreff der Eisenlösung bemerke ich, daß eine vor 3 Monaten bereitete Mischung, die an einem dunklen Orte aufbewahrt wurde, noch vollkommen brauchbar ist ¹⁾).
- 2) Das Sichtbarmachen des Bildes kann bis 12 Stunden nach der Exposition verschoben werden, ohne dadurch die Deutlichkeit des Bildes zu beeinträchtigen. Bei einer längeren Zwischenzeit findet allmählich wieder eine Oxydation der im Lichte desoxydirten Stellen statt.
- 3) Die über die Dauerhaftigkeit dieser Photographien angestellten Versuche sind bis jetzt durchaus zu Gunsten des mitgetheilten Verfahrens ausgefallen. Ich exponirte einige derselben ununterbrochen mehrere Wochen lang dem Tages- und Sonnenlichte und bemerkte nach fünfständiger Bestrahlung durch directes Sonnenlicht nur eine Aenderung des Farbentones von Blauschwarz in Braunschwarz, ohne daß die Bilder hierdurch merklich an Intensität verloren hatten. Endgültig kann über diesen Punkt natürlich nur erst die Zeit entscheiden.

Die zahlreichen Copien von getrockneten Pflanzen, Kupferstichen und einigen Handschriften, welche ich nach der hier mitgetheilten Methode angefertigt habe, zeichnen sich alle durch Schärfe und intensive Färbung aus.

1) Vergl. *Draper, Phil. Mag. Sept. 1857.*

Die ziemlich umfangreiche Litteratur über Photographien ohne Anwendung von Silbersalzen ist von mir bis zu Ende des vorigen Jahres berücksichtigt worden. Abgesehen von einigen Bemerkungen des Hrn. Niepce de Saint-Victor, über die Reaction einer concentrirten Jodkaliumlösung auf dem Sonnenlichte ausgesetztes Papier ¹⁾, ist hier nur eine Arbeit von Hrn. Roussieu bemerkenswerth ²⁾, welche in gewisser Beziehung dem oben angegebenen Verfahren ähnlich ist. Das Verfahren des Hrn. Roussieu besteht in Folgendem.

Tränkt man ein Stück Papier mit Bleizuckerlösung und bringt dasselbe getrocknet in Jodkaliumlösung, so schlägt sich auf seiner Oberfläche gelbes Jodblei nieder. Diefes hat die Eigenschaft in Gegenwart von Stärke durch das Licht sehr schnell eine olivengrüne Färbung anzunehmen, welche nach Hrn. Roussieu aus dem Violett der Jodstärke und dem Gelb des unverändert gebliebenen Jodbleis entsteht. Der Verfasser benutzte dieses Verhalten des Jodbleis, indem er Papier mit einem Gemisch aus Jodblei mit Stärkekleister überzog, zu photographischen Abdrücken von Spitzen, Federn, Blättern etc. Wie man sieht, können durch dieses Verfahren nur negative Bilder erhalten werden und da dieselben sowohl nach der ausdrücklichen Bemerkung des Hrn. Roussieu als auch nach meinen hierüber angestellten Versuchen nur sehr wenig intensiv sind, so muß man auf die Herstellung von positiven Abdrücken bei diesem Verfahren verzichten.

Schönweide, im März 1860.

Nachtrag.

Die oben angedeuteten Versuche über die Dauerhaftigkeit der beschriebenen Photographien sind in den Wintermonaten, also in einer für diesen Zweck sehr ungünstigen Jahreszeit angestellt worden. Bei Wiederholung derselben in den letzten Wochen des Mai hat sich gezeigt, daß dergleichen photographische Abdrücke unter einem Copirrahmen andauernd den directen, möglichst senkrecht auffallenden Sonnenstrahlen ausgesetzt, nicht nur, wie oben bemerkt, ihre Farbe verändern, sondern hierbei auch an Intensität verlieren. Diese Veränderung ist jedoch, wie es

1) *Comptes rendus* Nov. 1858, No. 22.

2) *Ann. de chim. T. XLVII, p. 154 — 163.*

scheint, weniger der Einwirkung des Lichtes als vielmehr der durch die Insolation unter einem Copirrahmen erzeugten, sehr bedeutenden Temperaturerhöhung zuzuschreiben, indem solche photographischen Abdrücke einfach im Sonnenschein aufgehängt eine weit geringere Veränderlichkeit zeigten. Werden aber dergleichen Abdrücke bis zum Versengen des Papiers erhitzt, so verschwindet kurz vor dem Eintritt der Zerstörung des Papiers die darauf befindliche Copie. Dasselbe findet bei Behandlung der Copie'n mit Alkalien statt. — Obgleich also die Umstände, unter denen die beschriebenen Photographie'n vernichtet werden, im Allgemeinen nur abnormer Natur sind, so ist es dessenungeachtet für die Haltbarkeit derselben von höchstem Interesse, daß es Payen¹⁾ durch eine einfache Behandlung der Stärke mit Kupferoxyd-Ammoniak gelungen ist, die Farbe der Jodstärke gegen die Einwirkungen des Lichtes und der Wärme zu schützen.

Im Uebrigen ist zu bemerken, daß sowohl in der Haltbarkeit gegen die angeführten Agentien als auch in dem Ausfall des Farbentones sich bei den einzelnen Copien nicht unbedeutende Variationen zeigen, ohne daß es mir bis jetzt gelungen wäre, die Bedingungen, unter denen diese Erscheinungen am vortheilhaftesten auftreten, mit der wünschenswerthen Präcision festzustellen. Indessen hat die allmähliche Vervollkommnung der gesamten Photographie bis zu ihrer heutigen, hohen Ausbildung gelehrt, daß dergleichen Bedingungen, bei dem vollkommenen Mangel an eigentlich theoretischer Basis über die hierbei stattfindenden, molecularen Vorgänge, lediglich durch eine möglichst vielfache und allseitige Wiederholung der Proceduren auf rein empirischem Wege ermittelt werden können, und daher zunächst auch nur auf diesem Wege eine Verbesserung des mitgetheilten Verfahrens zu erwarten steht.

Schönweide, im Mai 1860.

1) *Comptes rendus* T. 48, (1859) p. 73.